НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. В. И. ВЕРНАДСКОГО
КИЕВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. ТАРАСА ШЕВЧЕНКО

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 4

Том 77
апрель
2011

Научный журнал | Основан в январе 1925 года | Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

ЗАПОЛЬСЬКИЙ А.К. Наноміцелярні структури в колоїдних системах 71

ПОТАСКАЛОВ В.А., ПОТАСКАЛОВА Н.І., ЗУЛЬФІГАРОВ А.О. Будова тетрааквадикарбонатокобальтату (II) калію 77

САВИЦЬКИЙ Д.П., МАКАРОВА К.В., МАКАРОВ А.С. Реологічні властивості висококонцентрованих суспензій вугілля різного ступеня метаморфізму в присутності триполіфосфату натрію 79

БУЛАВІН В.І., В'ЮННИК І.М. Вплив температури на аномальну електричну провідність протона в безмірно розведених спиртових розчинах йодоводню 84

ЗАЖИГАЛОВ В.О., ЛАПКО В.Ф., БАЧЕРІКОВА І.В., ЗАЙЦЕВ Ю.П., ГЕРАСИМЮК І.П. Каталітична активність нанесених на активне вугілля Pd- і Pd-Au-каталізаторів у реакції окиснення монооксиду вуглецю 92

ТРОФИМЕНКО С.І., СИЧ Н.В., ПУЗІЙ О.М., ЦИБА М.М. Розвиток пористої структури в процесі хімічного активування кизилової кісточки ортофосфорною кислотою 99

Електрохімія

СТЕЗЕРЯНСЬКИЙ Е.А., ГУРЬЯНОВА-ДОСКОЧ І.О., ОМЕЛЬЧУК А.О. Зовнішньосферна асоціація тіосульфатних комплексів срібла з катіонами натрію в карбамідних розчинах . . . 103

БИК С.В., КУБЛАНОВСЬКИЙ В.С. Фазові утворення при анодному розчиненні срібла в диціаноаргентатному електроліті 106

Аналітична хімія

ЛЕЛЮШОК С.О., КУЛІЧЕНКО С.А., ДОРОЩУК В.О. Фазоутворення в розчинах неіонної ПАР ОП-7 у присутності аліфатичних амінів при температурі помутніння 110

КОРМОШ Ж.О., САВЧУК Т.І. Сенсор для потенціометричного визначення бензоїл пероксиду у фармацевтичних препаратах 115

Органічна хімія

СМОЛЯР М.М., ПАНКІНА О.Ю., БОНДАРЕНКО А.І., БОРОДКІН Я.С., ГРЕСЬКО С.В. Синтез 1-(1,3-діалкіл-2-оксо-бензімідазол-5-іл)-5-оксопіролідин-3-карбонових кислот 119

ШТЕЙНБЕРГ Л.Я., ШЕЙН С.М., ДІБРОВА В.М. Новий метод синтезу 4,4'-динітробензаніліду 122

© Институт общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского НАН Украины, 2011

Содержание

Неорганическая и физическая химия

ЗАПОЛЬСКИЙ А.К. Наномицеллярные структуры в коллоидных системах 71

ПОТАСКАЛОВ В.А., ПОТАСКАЛОВА Н.И., ЗУЛЬФИГАРОВ А.О. Строение тетрааквадикарбонатокобальтата (II) калия 77

САВИЦКИЙ Д.П., МАКАРОВА К.В., МАКАРОВ А.С. Реологические свойства высококонцентрированных суспензий угля разной степени метаморфизма в присутствии триполифосфата натрия 79

БУЛАВИН В.И., ВЬЮННИК И.М. Влияние температуры на аномальную электрическую проводимость протона в бесконечно разбавленных спиртовых растворах иодоводорода . 84

ЗАЖИГАЛОВ В.А., ЛАПКО В.Ф., БАЧЕРИКОВА И.В., ЗАЙЦЕВ Ю.П., ГЕРАСИМЮК И.П. Каталитическая активность нанесенных на активные угли Pd- и Pd-Au-катализаторов в реакции окисления монооксида углерода 92

ТРОФИМЕНКО С.И., СЫЧ Н.В., ПУЗИЙ А.М., ЦЫБА Н.Н. Развитие пористой структуры в процессе химического активирования кизиловой косточки ортофосфорной кислотой . . 99

Электрохимия

СТЕЗЕРЯНСКИЙ Э.А., ГУРЬЯНОВА-ДОСКОЧ И.А., ОМЕЛЬЧУК А.А. Внешнесферная ассоциация тиосульфатных комплексов серебра с катионами натрия в карбамидных растворах . . 103

БЫК С.В., КУБЛАНОВСКИЙ В.С. Фазовые образования при анодном растворении серебра в дицианоаргентатном электролите 106

Аналитическая химия

ЛЕЛЮШОК С.А., КУЛИЧЕНКО С.А., ДОРОЩУК В.А. Фазообразование в растворах неионного ПАВ ОП-7 в присутствии алифатических аминов при температуре помутнения . . . 110

КОРМОШ Ж.О., САВЧУК Т.И. Сенсор для потенциометрического определения бензоил пероксида в фармацевтических препаратах 115

Органическая химия

СМОЛЯР Н.Н., ПАНКИНА О.Ю., БОНДАРЕНКО А.И., БОРОДКИН Я.С., ГРЕСЬКО С.В. Синтез 1-(1, 3-диалкил-2-оксобензимидазол-5-ил)-5-оксопирролидин-3-карбоновых кислот 119

ШТЕЙНБЕРГ Л.Я., ШЕЙН С.М., ДИБРОВА В.М. Новый метод синтеза 4,4'-динитробензанилида 122

УДК 66.066.3+544.022.822:66.-94.941

А.К. Запольский

НАНОМИЦЕЛЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ В КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМАХ

Представлена новая модель структуры лиофильного коллоида — гидроксида алюминия. Основанием для построения этой модели является кристаллохимическое строение гидраргиллита — зарождающейся твердой фазы и химические превращения, сопутствующие этому процессу в коллоидной системе. Рассмотрен генезис электрического заряда наномицеллярных структур.

ВВЕДЕНИЕ. Процесс образования наномицеллярных структур в коллоидной системе и устойчивость последней являются центральным и одним из основных вопросов в коллоидной химии. Современные представления о структуре коллоидных частиц основываются на физическом (адсорбционном) подходе к рассмотрению механизма образования коллоидных мицелл — наименьших дисперсных частиц, характеризующихся поверхностью раздела частица—дисперсионная среда.

Согласно физической теории, возникновению коллоидных частиц предшествует формирование агрегатов из молекул, атомов или ионов вещества, составляющих ядро дисперсной фазы. На поверхности ядра сорбируются потенциалопределяющие ионы. Агрегат молекул вместе с потенциалопределяющими ионами составляют электрически заряженное ядро мицеллы. К заряженному ядру из дисперсной среды — окружающего раствора — электростатическими силами притягиваются ионы противоположного знака (противоионы), компенсирующие заряд потенциалопределяющих ионов [1].

Таким образом, на поверхности коллоидно-дисперсной частицы формируется двойной электрический слой — ДЭС. Последний образуется в результате перехода катионов в раствор; адсорбции на поверхности частиц ионов из раствора; соприкосновения двух неодинаковых растворов электролитов; двух несмешивающихся жидкостей (вода—масло); диссоциации соединений, образующихся на поверхности, то есть на границе раздела твердая фаза—жидкость и др.

Для несильно разбавленных растворов ДЭС (Ж.Гуи, Д.Чапмен, О.Штерн, А.Н.Фрумкин) состоит из двух слоев: внутреннего плотного и внешнего — диффузного (рис. 1). Внутренняя часть — из двух рядов ионов, расположенных на некотором расстоянии δ друг от друга. Первый ряд ионов прочно связан с поверхностью дисперсной частицы (твердой фазы) и определяет ее заряд. Эти ионы называют потенциалопределяющими. Второй ряд ионов противоположного знака примыкает к первому за счет электростатического притяжения и сил адсорбции. Общая разность потенциалов между фазами (φ) состоит из падения потенциала в плотной (φ_0) и диффузной (φ_1) частях: $\varphi = \varphi_0 + \varphi_1$.

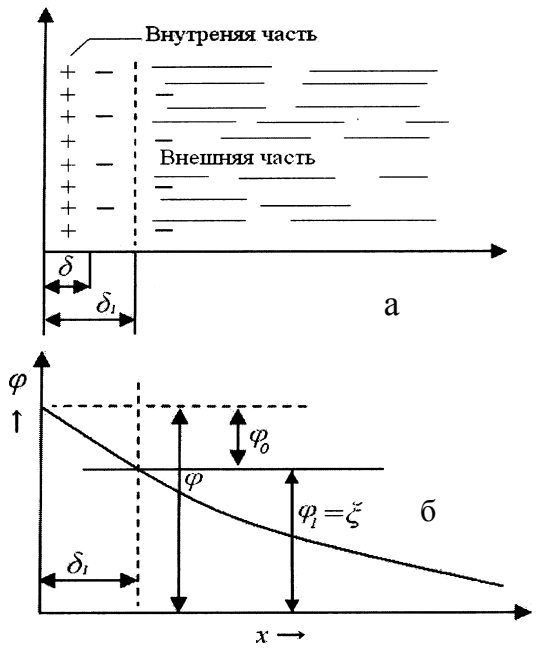


Рис. 1. Строение двойного электрического слоя (ДЭС).

При перемещении фаз относительно друг друга жидкость движется на некотором расстоянии от твердой поверхности. В разбавленных растворах поверхность скольжения совпадает с границей раздела между внешней и внутренней частями ДЭС.

© А.К. Запольский , 2011

Разность потенциалов между подвижной (диффузной) и неподвижной (плотной, адсорбционной) частями ДЭС (рис. 1, *б*) называется электрокинетическим или ξ-потенциалом. В разбавленных растворах электролитов ξ-потенциал совпадает с φ_1 (то есть $\varphi_1=\xi$). Поскольку общий потенциал $\varphi = \varphi_0 + \varphi_1$, то $\varphi = \varphi_0 + \xi$.

В целом электронейтральный комплекс называется мицеллой. Противоионы, находящиеся на очень близком расстоянии (порядка 1—2 молекул от ядра), прочно удерживаются электростатическими и адсорбционными силами вблизи его поверхности. Остальные противоионы, отстоящие от ядра на большом расстоянии, преодолевая потенциальную энергию поля поверхности и благодаря молекулярному тепловому (броуновскому) движению, отдаляются от нее, образуя диффузную часть двойного электрического слоя.

Ядро и прочно связанные с ним противоионы (рис. 2) представляют собственно коллоидную частицу, несущую в отличие от мицеллы электрический заряд [1]. Из этого следует, что мицелла всегда является электрически нейтральной, а частица — заряженной. Явное противоречие. Тогда становится неясным, как же мицелла — первообразование частицы — в дальнейшем превращается в частицу и как может рассчитываться баланс сил притяжения и отталкивания, рассматриваемый в теории ДЛФО [2].

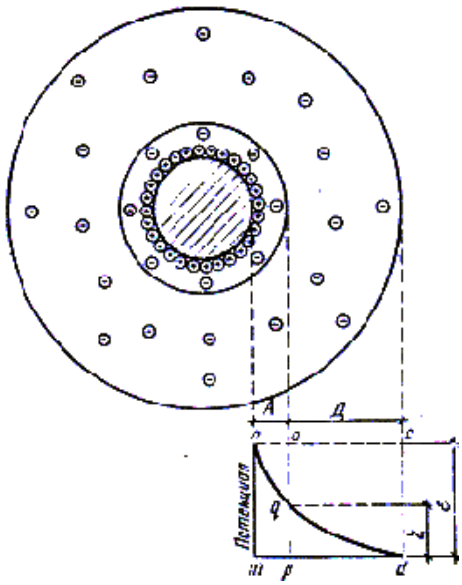


Рис. 2. Строение мицеллы: А — адсорбционный слой; Д — диффузионный слой; ε — термодинамический потенциал; ξ — электрокинетический потенциал.

Из приведенного выше [1, 3, 4] механизма образования и строения мицеллы следует, что вследствие физического (адсорбционного) взаимодействия мельчайших частиц (атомов, молекул, ионов и др.) образуется ядро. На его поверхности сорбируются потенциалопределяющие ионы. К электрически заряженному ядру притягиваются ионы противоположного знака (противоионы), которые компенсируют заряд ядра. Противоионы образуют два слоя: первый находится на расстоянии 1—2 молекул от ядра, второй образует диффузную часть ДЭС [Штерн, 1924].

Подобный взгляд на механизм образования и строения мицеллы был сформирован еще в начале 20 века (1924 г.) под воздействием тогдашних достижений в теории растворов Дебая–Хюккеля–Онзагера. Однако с тех пор прошло почти 100 лет. Наука развивается стремительными темпами и достигла больших успехов, особенно в области неорганической химии, кристаллохимии, химии воды и водных растворов и др. Поэтому сегодня возникает целый ряд вопросов относительно образования и структуры мицеллы — этого первого “кирпича” в строении здания новой “твердой фазы”, характеризующейся границей раздела частица—дисперсионная среда.

Образование мицеллы происходит в дисперсионной среде, где наряду с зарождением новой фазы дисперсной частицы обязательно протекают процессы взаимодействия между частицей и средой (сольватация — гидратация, гидролиз, ионный обмен и др.). Последние исследователями, как правило, игнорировались, и процесс образования коллоидно-дисперсных частиц рассматривался как чисто физический [1—4]. Игнорирование этих процессов привело к неверному истолкованию механизма образования мицеллы и ее структуры. Об этом свидетельствует различное написание ее формул. Рассмотрим это на примере написания формулы для хлоридов алюминия и железа:

$$\overbrace{\underbrace{\{m[Fe(OH)_3]nH^+(n-x)Cl^-\}}_{\text{ядро}}\underbrace{x Cl^-}_{\text{диффузный слой}}}^{\text{мицелла}};\quad \text{частица}$$

$$\underbrace{\{m[Fe(OH)_3]nFeO^+(n-x)Cl^-\}}_{\text{ядро}}xCl^-;$$

$$\underbrace{\{m[Fe(OH)_3]nFe^{3+}3(n-x)Cl^-\}}_{\text{ядро}}3xCl^-;$$

$$\underbrace{\{m[Al(OH)_3]nAl^{3+}3(n-x)\ Cl^-\}}_{\text{ядро}}3xCl^-;$$

$$\underbrace{\{m[\mathrm{Al(OH)_3}]\,n\mathrm{Al^{3+}}3(n-x)\,\mathrm{SO_4^{2-}}\}}_{\text{ядро}}3x\,\mathrm{SO_4^{2-}}.$$

Из написания этих формул следует, что состав ядра во всех случаях неодинаковый. Разными являются потенциалопределяющие ионы — H^+, FeO^+ и Fe^{3+} в случае хлорида железа. Нельзя согласиться с тем, что центральной частью ядра является $Fe(OH)_3$, тогда как известно, что конечный продукт гидролиза — гетит (α-FeO(OH)). Также поразному представляется структура противоионов (ее внутренняя и диффузная части). Причем количественное распределение хлорид-иона между внутренней и диффузными частями обозначается неопределенными (неизвестными) числами $(n–x)$ и x. Поэтому не известно, какая доля x образует внутренний слой, а какая — диффузный. Таким образом, состав мицеллы является неопределенным, умозрительно представляемым как двойной электрический слой. Также не ясно в связи с этим, как можно осуществлять точные математические расчеты баланса сил притяжения и отталкивания в современной теории устойчивости коллоидных систем [2].

Не понятно также и то, почему одни и те же ионы (например, Cl^- или SO_4^{2-}), имея одинаковые размеры и находясь в одинаковых условиях (температура, концентрация, диэлектрическая проницаемость, pH среды и др.) образуют разные слои (внутренний и внешний диффузный) ДЭС. Ведь все они имеют одинаковые силы притяжения и отталкивания, подвержены одинаковой интенсивности броуновского движения в дисперсионной среде одинаковой вязкости. Также при образовании гидрозолей не учитываются состояние и свойства дисперсионной среды (воды), которые могут изменяться под воздействием различных процессов (ассоциация молекул воды, гидратация, гидролиз, ионный обмен и др.).

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ. При рассмотрении структуры мицеллы и механизма ее образования следует исходить из свойств коллоидной системы, физико-химических процессов, протекающих в ней, а также из структуры образующейся коллоидно-дисперсной фазы. В качестве примера рассмотрим, как образуется коллоидно-дисперсная фаза при коагуляционной очистке воды, когда в качестве коагулянта используют сульфат алюминия [5, 16].

В процессе приготовления рабочих растворов сульфата алюминия первоначально происходит гидратация его молекул, а также ступенчатый гидролиз соли согласно схеме:

$$[Al(H_2O)_{18}]^{3+} + H_2O \leftrightarrow$$
$$\leftrightarrow [Al(H_2O)_{15}(OH)]^{2+} + H_5O_2^+; \quad (1)$$
$$[Al(H_2O)_{15}(OH)]^{2+} + H_2O \leftrightarrow$$
$$\leftrightarrow [Al(H_2O)_{12}(OH)_2]^+ + H_5O_2^+; \quad (2)$$
$$[Al(H_2O)_{12}(OH)_2]^+ + H_2O \leftrightarrow$$
$$\leftrightarrow [Al(H_2O)_9(OH)_3] + H_5O_2^+ \leftrightarrow$$
$$\leftrightarrow Al(OH)_3 + 9H_2O + H_5O_2^+. \quad (3)$$

В разбавленных водных растворах при отсутствии комплексообразователей при pH<3 ион алюминия [6, 7] существует в виде комплекса $[Al(H_2O)_{18}]^{3+}$ октаэдрической структуры (рис. 3).

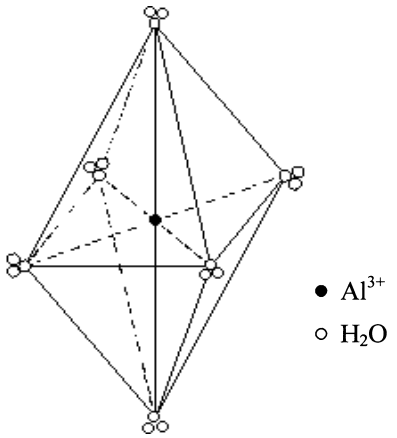


Рис. 3. Модель структуры акваионов $[Al(H_2O)_{18}]^{3+}$.

В вершинах октаэдра находятся по три молекулы воды, образуя две координационные сферы. Очевидно, что подобные триады воды содержатся и в дисперсионной среде — воде [8].

Каждая из шести молекул воды первой координационной сферы связана водородными связями с двумя молекулами воды второй сферы [9]. Обмен молекул воды, координированных ионами алюминия, протекает по диссоциативному механизму. Время жизни молекул воды в гидратной сфере иона алюминия при 25 °C составляет 4.5 с [10], величина комплекса — приблизительно 0.8 нм (размеры комплексов здесь и далее установлены расчетным путем).

Методом ЯМР на протонах ^{17}O и ^{27}Al определена гидратация иона Al^{3+} в водных растворах и установлен механизм гидролиза [11] с образованием мономеров и димеров по реакциям (1) и (4). В разбавленных водных растворах с концентрацией ионов алюминия не более 10^{-3} г-ион/дм^3 при pH>3

образуются молекулярные гидроксокомплексы [12] по схеме (1).

В интервале значений pH 3.8—4.9 гидролиз ионов алюминия Al^{3+} протекает по первой степени (1) с образованием аквагидроксокомплексных ионов $[Al(H_2O)_{15}(OH)]^{2+}$. При pH 5—5.6 преимущественно образуются ионы $[Al(H_2O)_{12}OH)_2]$ по второй ступени гидролиза (2). Осаждение гидроксида алюминия происходит в интервале значений pH 5—11. При значениях pH 6.5—7, то есть в условиях коагуляционной очистки воды, в дисперсионной среде (воде) может оставаться в растворенном состоянии в виде приведенных выше ионов достаточное количество алюминия. Это способствует повышению содержания остаточного алюминия в очищенной воде и, таким образом, ухудшению ее качества.

В более концентрированных растворах при $C_{Al^{3+}} > 10^{-3}$ г-ион/дм^3 в зависимости от соотношения концентраций OH^- и Al^{3+} (α_0) существуют мономерные и полимерные ионы. Скорость превращений по схемам (1)—(3) зависит от ряда факторов: концентрации реагирующих веществ, температуры, ионного состава и pH среды. Увеличение концентрации алюминия и соотношения α_0 = моль OH^-/Al^{3+} способствуют протеканию реакции гидролитической полимеризации, например, димеризации по схемам:

$$[Al(H_2O)_{18}]^{3+} + [Al(H_2O)_{15}(OH)]^{2+} \leftrightarrow$$
$$\leftrightarrow [Al_2(H_2O)_{24}(OH)_2]^{4+} + H_5O_2^+; \quad (4)$$
$$[Al(H_2O)_{15}(OH)]^{2+} + [Al(H_2O)_{15}(OH)]^{2+} \leftrightarrow$$
$$\leftrightarrow [Al_2(H_2O)_{24}(OH)_2]^{4+} + H_5O_2^+. \quad (5)$$

В результате реакций полимеризации (4) и (5) образуются димеры $[Al_2(H_2O)_{24}(OH)_2](SO_4)_2$, структура которых состоит из двух октаэдров, соединенных посредством гидроксид-ионов по ребру (рис. 4). В центре каждого октаэдра находятся два атома алюминия в окружении шести атомов кислорода. Величина димерных аквагидроксокомплексов составляет ~1.5 нм. На протекание реакций гидролиза и полимеризации значительное влияние оказывает концентрация алюминия в водном растворе и pH среды. В итоге могут образоваться более полимеризованные аквагидроксокомплексы — тетрамеры $[Al_4(H_2O)_{36}(OH)_6]^{6+}$ и шестиядерные полимерные комплексы $[Al_6(H_2O)_{36}(OH)_{12}]^{6+}$, структура которых подобна структуре минерала гидраргиллита. Связь между двумя атомами алюминия осуществляется посредством диоловой группы (двумя ол-группами):

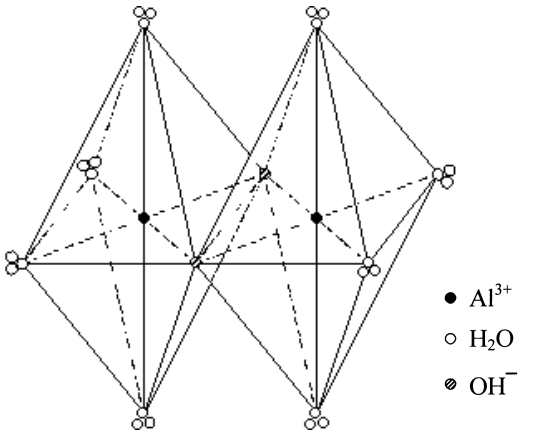
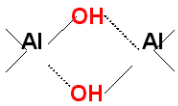


Рис. 4. Модель структуры димера $[Al(H_2O)_{24}(OH)_2]^{4+}$.



Величина этих алюминиевых аквагидроксокомплексов составляет соответственно ~3 и ~4.5 нм.

В гидраргиллите каждый атом алюминия окружен шестью группами OH^-, которые вследствие d^2sp^2-гибридизации орбиталей алюминия образуют его внутреннюю сферу и располагаются по вершинам октаэдра. Гидраргиллит имеет слоистую структуру (рис. 5).

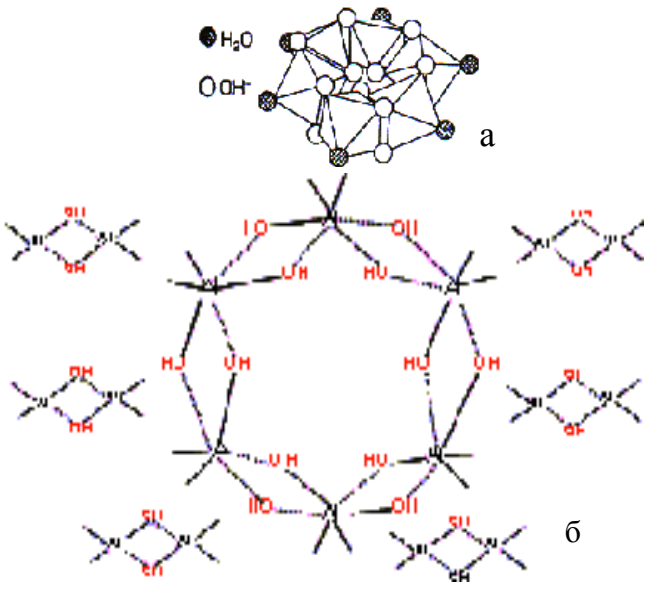


Рис. 5. Фрагмент структуры гидраргиллитового шестиядерного аквагидроксокомплекса, где *а* — оксонометрическое, *б* — схематическое изображение.

Каждый слой построен из Al-октаэдров, сочлененных между собой ребрами так, что образуются кольца шестиядерных алюминиевых аквагидроксокомплексов. По Берналу и Мего в гидраргиллите группы OH^- нижнего слоя накладываются на такие же группы верхней части (рис. 6).

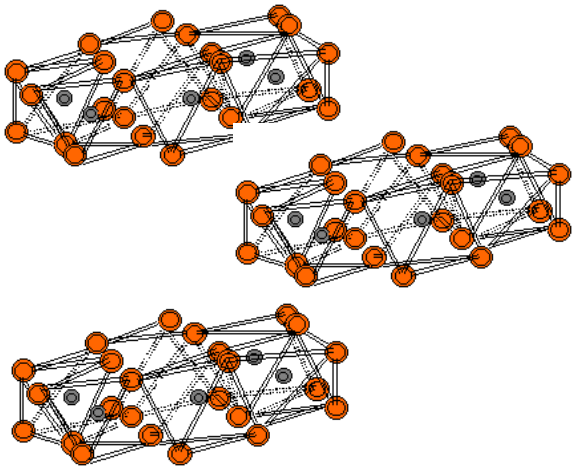


Рис. 6. Схема структуры гидраргиллита, состоящего из трех шестиядерных аквагидроксокомплексов $[Al_6(H_2O)_{36}(OH)_{12}]^{6+}$, сочлененных посредством водородной связи.

При этом образуется трехслойный аквагидроксокомплекс $\{[Al_6(OH)_{18}][Al_6(H_2O)_{36}(OH)_{12}]_2\}(SO_4)_3$, представляющий собой мицеллу — первый “кирпич” в строении твердой фазы гидраргиллита, характеризующейся поверхностью раздела жидкое — твердое [13—15].

Таким образом, мицелла состоит из шести молекул гидроксида алюминия внутреннего слоя, объединенных в шестиядерную кольцевую структуру (рис. 5). Сверху и снизу у этого слоя расположены два кольца шестиядерных аквагидроксокомплексов с зарядом +6, уравновешенных тремя сульфатными группами. Последние в результате последующего гидролиза удаляются из структуры мицеллы. Размер мицеллы составляет ~15 нм.

Коагуляция мицелл осуществляется путем гидролитического взаимодействия верхнего и нижнего слоев или по боковым ребрам октаэдров с сочленением этих слоев или мицелл водородными связями.

Одновременно может происходить такое взаимодействие мицелл с димерами и другими полиядерными аквагидроксокомплексами алюминия. В результате мицеллярные образования могут приобретать различный заряд поверхности в зависимости от того, что сорбируется на поверхности коллоидной частицы. Если сорбируются димерные аквагидроксокомплексы $[Al_2(H_2O)_{24}(OH)_2]^{4+}$, то это будет заряд +4, а в случае тетрамеров $[Al_4(H_2O)_{36}(OH)_{12}]^{6+}$ или шестиядерных алюминиевых аквагидроксокомплексов $[Al_6(H_2O)_{36}(OH)_{12}]^{6+}$ — +6. Поскольку эти комплексы могут сорбироваться на различных активных участках поверхности мицеллярных агрегатов, то электрический заряд поверхности имеет дискретный (мозаичный) характер, то есть образуются отдельные электрически заряженные участки поверхности. Эти заряженные участки, несущие на себе электроположительный заряд, являются активными центрами. На последних возможна сорбция других частиц неорганического и органического происхождения. Активные центры образуют также гидратированные вершины октаэдров, которые еще не вступили в гидролитическое взаимодействие, но постоянно осуществляется диссоциация молекул воды $3H_2O \leftrightarrow H_2O_2^+ + OH$, о чем говорилось выше. Образование оксониевых ионов на поверхности также способствует ионизации поверхности и приданию ей положительного заряда.

Дискретное (мозаичное) распределение зарядов на поверхности мицеллы не позволяет утверждать об образовании двойного электрического слоя, как это принято в современной коллоидной химии (образование ДЭС по Штерну, что было рассмотрено в начале статьи).

Мицеллы астабилизированного золя, находясь на близком расстоянии или сближаясь в результате броуновского движения на достаточно близкое расстояние под действием ван-дер-ваальсовых сил межмолекулярного притяжения и последующего гидролитического взаимодействия, сочленяются посредством водородной связи в шарообразные агрегаты золя размером ~120—150 нм. Сочленение происходит по вершинам и ребрам октаэдров, входящих в структуру мицелл.

Вследствие наличия на поверхности частиц заряженных полиядерных алюминиевых аквагидроксокомплексов и возникающего электростатического заряда благодаря броуновскому движению существуют силы отталкивания. Последние оказывают стабилизирующее действие на коллоидный золь. Стабилизации коллоидов способствуют также их гидратные оболочки, малая концентрация частиц в коллоидной системе и низкая интенсивность их броуновского движения.

В результате коагуляции шарообразных агрегатов образуются цепочные структуры, которые

затем трансформируются в хлопья значительных размеров (порядка нескольких миллиметров и более). Последние, будучи подверженными действию сил земного притяжения, оседают на дно отстойника. Это приводит к астабилизации коллоидной системы.

ВЫВОДЫ. Таким образом, сопоставляя структуру мицеллы исходя из представлений ДЭС (а) и кристаллохимического строения твердой фазы (б):

$$\{m[Al(OH)_3]nAl^{3+}3(n-x)SO_4^{2-}\}3xSO_4^{2-}; \quad (а)$$

$$\{[Al_6(OH)_{18}][Al_6(H_2O)_{36}(OH)_{12}]_2\}(SO_4)_3, \quad (б)$$

можно отметить следующие существенные различия:

– ядро состоит не из неизвестного числа m молекул гидроксида алюминия и неизвестного числа n потенциалопределяющих ионов Al^{3+} (а), а из шести молекул гидроксида алюминия, образующих шестиатомное алюминиевое кольцо гидраргиллитовой структуры (б). Таким образом, образуется фрагмент структуры минерала гидраргиллита;

– на поверхности ядра сорбируются непотенциалопределяющие ионы Al^{3+} (они в условиях гидролиза не существуют при таких значениях концентраций и pH) и неопределенное количество $3(n–x)SO_4^{2–}$, а сверху и снизу располагаются также кольцевые шестиядерные алюминиевые аквагидроксокомплексы с зарядом +6, которые уравновешиваются тремя ионами $SO_4^{2–}$ (б). Одновременно могут сорбироваться также димерные алюминиевые аквагидроксокомлексы с зарядом +4;

– заряд мицеллы не +3 (а), а +6 и более в случае сорбции димерных алюминиевых аквагидроксокомплексов и оксониевых ионов;

– электрический заряд мицеллы представляет не сплошь однороднозаряженную поверхность, а дискретно (мозаично) рассредоточен по всей поверхности. На ранних этапах зарождения твердой фазы заряд формируется за счет сорбции димерных и полиядерных алюминиевых аквагидроксокомплексов, а на более поздних — за счет электростатического электричества, возникающего вследствие броуновского движения частиц в дисперсионной среде, а также благодаря сорбции на поверхности частиц оксониевых ионов.

РЕЗЮМЕ. Наведено нову модель структури ліофільного колоїду — гідроксиду алюмінію. Підставою для побудови цієї моделі є кристалохімічна будова гідраргеліту — твердої фази, що зароджується, та хімічні перетворення, що супроводжують цей процес у колоїдній системі. Розглянуто генезис електричного заряду наноміцелярних структур.

SUMMARY. The new model of structure liofilic colloidal oxyhydroxide aluminium is submitted. The basis for construction of this model are crystalchemical structure of hydrargelit — arising solid phase and the chemical transformations accompanying this process in colloidal system. Genesis of an electric charge of nanomicellar structures is considered.

1. *Воюцкий С.С.* Курс коллоидной химии. Изд. 2-е, перераб. и доп. -М.: Химия, 1976.
2. *Дерягин Б.В.* Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок. -М.: Наука, 1986.
3. *Фридрихсберг Д.А.* Курс коллоидной химии. Изд. 2-е, перераб. и доп. -Л.: Химия, 1984.
4. *Колоїдна* хімія / Під ред. Л.С. Воловик, Є.І. Ковалевської, В.В. Манк та ін. -Київ: Наук. думка, 1999.
5. *Запольский А.К., Баран А.А.* Коагулянты и фрокулянты в процессах очистки воды: Свойства. Получение. Применение. -Л.: Химия, 1987.
6. *Frantielo A., Lee R.E., Nishida V.M., Shuster R.E.* // J. Chem. Phys. -1968. -**48**, № 8. -P. 3705.
7. *Silveria A., Margues M.A., Margues N.M.* // C. r. Acad. Sci. -1961. -**252**, № 25. -P. 3983.
8. *Фрицман Э.Х.* Природа воды. Тяжелая вода. -Л.: ОНТИ – Химтеорет, 1935.
9. *Veillard H.* // J. Amer. Chem. Soc. -1977. -**99**, № 2. -P. 608.
10. *Fiat D., Cornic R.E.* // Ibid. -1968. -**90**, № 3. -P. 608.
11. *Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М.* Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. -М.: Атомиздат, 1979.
12. *Takahashi A.* // J. Phys. Soc. Japan. -1968. -**24**. -P. 657 (Цит. по РЖХим, 1969. -4Б379).
13. *Коллоидно-химические* основы нанонауки / Под ред. А.П. Шпака, З.Р. Ульберг. -Киев: Академпериодика, 2005.
14. *Запольский А.К.* Физико-химическая теория коагуляционной очистки воды. -Киев: НУПТ, 2010.
15. *Nanoscience*. Colloidal and Interfacial Aspects / Ed. by V.M. Starov. Loughborough University Leicestershire, United Kingdom, 2010 by Taylor and Francis Group, LLC, Boca Raton London New York // Sections IX. Appl. of Nanocolloids. Ch. 37. Role of Nanostructures in the Process of Water Treatment by Coagulation, A.K. Zapolskiy. -P. 1093—1129.
16. *Запольський А.К.* // Укр. хим. журн. -2010. -**76**, № 10. -С. 89—96.

Национальный университет пищевых технологий, Киев

Поступила 21.09.2010

УДК 546.73:541.49+548.737

В.А. Потаскалов, Н.И. Потаскалова, А.О. Зульфигаров

СТРОЕНИЕ ТЕТРААКВАДИКАРБОНАТОКОБАЛЬТАТА (II) КАЛИЯ

Рентгеноструктурным методом установлена кристаллическая структура комплекса $K_2[Co(CO_3)_2(H_2O)_4]$. Определены особенности его пространственного строения и основные кристаллографические параметры: a=6.826(3), b= 6.196(2), c=11.463(3), β=99.45(3)°, V=478.3(3) Å^3, M=329.1, Z=2, $d_{выч}$=2.29 г/см^3, пространственная группа $P2_1/n$ (N 14), μ=26.97 см$^{-1}$.

Ранее [1] нами был получен семиядерный комплекс кобальта с диэтаноламином состава $[Co(CoDetm_2)_3\cdot(CoCO_3)_3]\cdot 17H_2O$, содержащий Co(III) и Co(II) в соотношении 4:3. По результатам рентгеноструктурного исследования определено, что каждый из трёх атомов Co(II) находится в окружении шести атомов кислорода (CoO_6), два из которых принадлежат атомам кислорода бидентатно-координированных карбонат-ионов, а остальные по два от двух комплексных анионов $[CoDetm_2]^-$, образованных Co(III) с диэтаноламином.

Настоящее соединение было выделено из фильтрата, после отделения $[Co(CoDetm_2)_3\cdot(CoCO_3)_3]\cdot 17H_2O$. Темно-красные, хорошо сформированные кристаллы соединения промывали спиртом и сушили на воздухе. Содержание карбонат-иона определяли объемным методом [2]. Содержание кобальта определяли потенциометрическим титрованием по известной методике [3]. Показано наличие только двухвалентного кобальта. Исследования потери массы, которые проводили в температурном интервале 23—240 °C на дериватографе Паулик–Эрдей Q-1500 D MOM, позволили сделать вывод о наличии четырех молекул координированной воды. Таким образом, нами была установлена формула комплекса $K_2[Co(CO_3)_2(H_2O)_4]$.

Представлялось интересным определить способ координации карбонат-иона, положение молекул воды и оценить прочность связей Co–O.

С этой целью было проведено рентгеноструктурное исследование полученного комплекса. Обкатанный до сферической формы (d=0.47 мм) монокристалл соединения был изучен при комнатной температуре на автоматическом четырехкружном дифрактометре Enraf-Nonius CAD-4 (MoK_α-излучение, отношение скоростей сканирования 2θ/ω= =1.2, $\theta_{макс}$= 27°, сегмент сферы $0 \le h \le 8$, $0 \le k \le 7$, $-14 \le l \le 14$). Всего было собрано 1233 отражения, из которых 1037 являются симметрически независимыми (R_{int}=0.031). Кристаллы соединения моноклинные, a=6.826(3), b=6.196(2), c=11.463(3) Å, β=99.45(3)°, V=478.3(3) Å^3, M=329.21, Z=2, $d_{выч}$= =2.29 г/см^3, μ=26.97 см$^{-1}$, F(000)=331.5, пространственная группа $P2_1/n$ (N 14). Структура расшифрована прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в полноматричном анизотропном приближении с использованием комплекса программ CRYSTALS [4]. В уточнении использовано 882 отражения с $I > 3(I)$ (86 уточняемых параметров, число отражений на параметр 10.3). Все атомы водорода в комплексе были выявлены из разностного синтеза электронной плотности и уточнены изотропно. Учет поглощения в кристалле был выполнен с помощью метода азимутального сканирования [5]. При уточнении использована весовая схема Чебышева [6] с тремя параметрами: 2.06, –0.10 и 1.72. Окончательные значения факторов расходимости R=0.028 и R_w= =0.031, GOF=1.108. Остаточная электронная плотность из разностного ряда Фурье 0.66 и –0.54 e/Å^3. Координаты атомов приведены в табл. 1. Общий вид структуры комплекса представлен на рис. 1, 2. Основные длины связей и валентные углы представлены в табл. 2.

В комплексном анионе $[Co(CO_3)_2(H_2O)_4]^{2-}$ атом кобальта образует четыре эквивалентных связи с атомами кислорода координированных молекул воды и две — с атомами кислорода монодентатнокоординированных карбонат-ионов, образуя октаэдрическое окружение типа CoO_6. При этом отклонения валентных углов от идеальных значений 90.00 и 180.0° не превышают 1.1°. Длины связей кобальт–кислород координированного карбонат-иона составляют 2.0747 Å, а связь Co–O координированной воды — 2,1355 Å.

Положение карбонат-иона в пространстве по отношению к координационному октаэдру Co(II) нельзя указать однозначно, вероятнее всего, он

© В.А. Потаскалов, Н.И. Потаскалова, А.О. Зульфигаров , 2011

Таблица 1

Координаты атомов и эквивалентные изотропные тепловые параметры $U_{экв}$ (Å^2) в структуре кристалла

Атом	*x*	*y*	*z*	$U_{экв}$
Co(1)	0.5000	0.000	0.5000	0.0164
K(1)	0.58462(6)	0.14794(7)	0.81457(4)	0.0250
O(1)	0.7031(2)	0.2279(3)	0.59265(13)	0.0243
O(2)	0.2579(2)	0.1690(3)	0.55270(15)	0.0287
O(3)	0.52992(19)	–0.1916(2)	0.65033(12)	0.0215
O(4)	0.4675(2)	–0.4371(3)	0.77955(13)	0.0252
O(5)	0.2689(2)	–0.4122(3)	0.60591(13)	0.0246
C(1)	0.4221(3)	–0.3466(3)	0.67858(17)	0.0179
H(11)	0.720(5)	0.288(6)	0.525(3)	0.044(8)
H(12)	0.808(7)	0.182(7)	0.624(4)	0.057(11)
H(21)	0.275(5)	0.305(6)	0.574(3)	0.038(8)
H(22)	0.198(5)	0.113(6)	0.597(3)	0.035(8)

Атом	*u*(11)	*u*(22)	*u*(33)	*u*(23)	*u*(13)	*u*(12)
Co(1)	0.0172(2)	0.0162(2)	0.0161(2)	0.00031(12)	0.00349(13)	–0.00204(12)
K(1)	0.0238(2)	0.0231(3)	0.0292(2)	–0.00092(16)	0.00744(17)	–0.00121(15)
O(1)	0.0260(8)	0.0246(8)	0.0215(7)	–0.0006(6)	0.0018(6)	–0.0035(6)
O(2)	0.0307(7)	0.0242(8)	0.0350(8)	–0.0026(6)	0.0168(7)	–0.0018(6)
O(3)	0.0209(6)	0.0221(7)	0.0212(6)	0.0042(5)	0.0028(5)	–0.0050(5)
O(4)	0.0296(7)	0.0233(7)	0.0235(7)	0.0055(6)	0.0071(6)	0.0008(6)
O(5)	0.0199(6)	0.0227(7)	0.0308(8)	0.0018(6)	0.0026(5)	–0.0034(5)
C(1)	0.0191(8)	0.0148(9)	0.0209(8)	–0.0008(6)	0.0065(7)	0.0039(6)

Таблица 2

Основные длины связей *d* (Å) и валентные углы ω (град.) в структуре комплекса

Связь	*d*	Связь	*d*	Угол	ω
Co(1)–O(1)	2.1355(17)	O(2)–H(21)	0.88(4)	O(1)–Co(1)–O(1')	179.99
Co(1)–O(2)	2.1263(18)	O(2)–H(22)	0.78(4)	O(1)–Co(1)–O(2)	90.27(8)
Co(1)–O(3)	2.0747(15)	O(3)–C(1)	1.284(2)	O(1)–Co(1)–O(2')	89.73(8)
O(1)–H(11)	0.89(4)	O(4)–C(1)	1.278(2)	O(2)–Co(1)–O(2')	179.99
O(1)–H(12)	0.80(5)	O(5)–C(1)	1.291(2)		

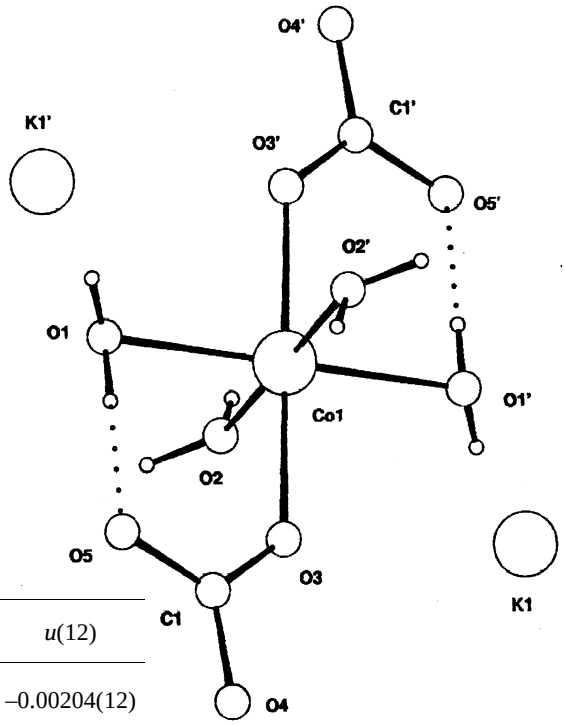


Рис. 1. Общий вид комплекса $K_2[Co(CO_3)_2(H_2O)_4]$ с нумерацией неводородных атомов. Штрихом отмечены атомы, связанные с исходными центром инверсии.

находится в плоскости, проходящей через вершину октаэдра и диагональ, соединяющую кислород молекул воды.

Известно, что карбонат-ион может быть координирован как бидентатный лиганд [1], так и монодентатный [7, 8]. При сравнении длин связей Co–O в комплексе [1] и рассматриваемом соединении заметно увеличение длины связи кобальт–координированный кислород карбонат-иона при бидентатной координации 2.12 против 2.0747 для монодентатной.

В самом ионе CO_3^{2-} связи C–O также неравноценны. Полученные нами данные в случае связи карбон–координированный кислород (1.284) и карбон–некоординированный кислород (1.291—1.278), отличаются от приведенных ранее (1.291[7]—1.292[8] и 1.284[7]—1.289[8] соответственно).

Кристаллическая упаковка соединения $K_2[Co(CO_3)_2(H_2O)_4]$ (рис. 2), показывает, что в кристалле анионы посредством прочных [9] межмолеку-

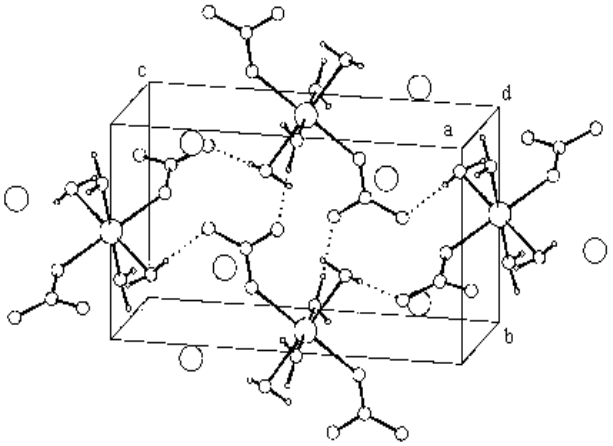


Рис. 2. Кристаллическая упаковка соединения. Пунктирными линиями обозначены межмолекулярные водородные связи.

лярных водородных связей объединены в трехмерную сеть. Каждый из катионов K^+ имеет в своем окружении на расстояниях 2.703—3.082(2) Å семь соседних атомов O (из которых 3 принадлежат H_2O, а 4 — CO_3^{2-}).

РЕЗЮМЕ. Рентгеноструктурним методом встановлено кристалічну структуру комплексу $K_2[Co(CO_3)_2(H_2O)_4]$. Визначено особливості його просторової будови та основні кристалографічні параметри: a = 6.826(3), b = 6.196(2), c = 11.463(3) Å, β = 99.45(3)°, V = 478.3(3) Å^3, M = 329.1, Z = 2, $d_{розр}$ = 2.29 г/см^3, просторова група $P2_1/n$ (N14), μ = 26.97 см$^{-1}$.

SUMMARY. Crystals structure of the complex $K_2[Co(CO_3)_2(H_2O)_4]$ was determined by XRD method. The peculiarities of its structure and the main structural constants are as follows: a = 6.826(3), b = 6.196(2), c = =11.463(3) Å, β=99.45(3)°, V=478.3(3) Å^3, M=329.1, Z=2, $d_{розр}$=2.29 г/см^3, просторова група $P2_1/n$ (N14), μ=26.97 см$^{-1}$.

1. *Степаненко О.Н., Потаскалов В.А., Русанов Э.Б.* // Укр. хим. журн. -2001. -**67**, № 9. -С. 9—11.
2. *Pieters H.A.J.* // Anal. Chem. Acta. -1948. -№ 2. -P. 263—269.
3. *Евреев В.Н., Петрунькин В.Е.* // Журн. неорган. химии. -1968. -**13**, № 9. -С. 2496—2500.
4. *Watkin D.J., Prout C.K., Carruthers J.R., Betteridge P.W.* CRYSTALS. Issue 10. -Chem. Crystallography Laboratory, Univ. Oxford, 1996.
5. *North A.C.T., Phillips D.C., Mathews F.S.* // Acta crystallogr. (A). -1968. -**24**. -P. 351—359.
6. *Carruthers J.R., Watkin D.J.* // Ibid. -1979. -**35**. -P. 698—699.
7. *Harlow R.L., Simonsen S.H.* // Acta Crystallogr. (B). -1976. -**32**. -P. 466—470.
8. *Zheng Y.Q., Adam A.* // Acta Crystallogr. (C). -1994. -**50**. -P. 1422—1424.
9. *Kuleshova L.N., Zorkii P.M.* // Acta Crystallogr. (B). -1981. -**37**. -P. 1363—1366.

Национальный технический университет Украины "КПИ", Киев

Поступила 01.12.2010

УДК 541.183:622.693.4

Д.П. Савицкий, К.В. Макарова, А.С. Макаров

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ СУСПЕНЗИЙ УГЛЯ РАЗНОЙ СТЕПЕНИ МЕТАМОРФИЗМА В ПРИСУТСТВИИ ТРИПОЛИФОСФАТА НАТРИЯ

Изучено влияние триполифосфата натрия на реологические свойства суспензий угля разной степени метаморфизма. Установлено, что триполифосфат натрия обладает сильными разжижающими свойствами в отношении углей низкой степени метаморфизма, а также высокозольных углей. Выяснено, что оптимальная концентрация триполифосфата натрия как разжижающего реагента составляет 0.07—0.1 г в расчете на 100 г угля.

Одним из основных этапов приготовления высококонцентрированных водоугольных суспензий (ВУС), которые применяются в различных энергогенерирующих установках в качестве жидкого топлива, является оптимальный выбор химических реагентов, обеспечивающих необходимые реологические свойства дисперсной системы [1—3]. Поскольку ВУС должны обладать максимальной степенью

© Д.П. Савицкий, К.В. Макарова, А.С. Макаров , 2011

наполнения дисперсионной среды дисперсной фазой при минимальных значениях эффективной вязкости (η, Па·с), очень важной становится проблема снижения вязкости дисперсной системы с помощью модификаторов различной химической природы. Перспективным классом диспергирующих реагентов неорганической природы, предназначенных для получения коллоидных дисперсных систем, являются триполифосфаты [4]. Однако практически неизученным остается вопрос о возможности применения триполифосфатов для получения и регулирования реологических свойств ВУС.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. ВУС готовили методом механоактивации угля с дисперсионной средой в планетарной мельнице. Для получения ВУС использовали угли различной степени метаморфизма (Б, Г, Т, А) и зольности (A^d). Дисперсионной средой служила дистиллированная вода. С целью исключения влияния фактора дисперсности на эксперимент получали ВУС с одинаковым гранулометрическим составом, приближенным к бимодальному: 250–100 мкм — 3 %; 100–50 мкм — 42; 50–20 мкм — 25; 20–5 мкм — 25; 5–0 мкм — 5 %. Реологические свойства суспензий определяли на приборе Rheotest-2 с помощью измерительной системы коаксиальных гладких цилиндров S/S_2.

Для выявления эффективности разжижающего действия триполифосфата натрия ($Na_5P_3O_{10}$) на ВУС определяли оптимальную концентрацию реагента (в расчете на массу угля в суспензии), при которой дисперсные системы обладают наименьшей вязкостью, а скорость сдвига (D_r) составляет 9 $с^{-1}$ (табл. 1).

Как выяснилось, независимо от марки и зольности (A^d) угля, в области концентраций $Na_5P_3O_{10}$ (0.07–0.1 г/100 г угля) наблюдаются наименьшие значения эффективной вязкости. Повышение концентрации $Na_5P_3O_{10}$ сопровождается возрастанием вязкости ВУС во всем интервале скоростей сдвига. Сравнивая вязкости ВУС на основе низкозольных (A^d=1–3 %) и высокозольных углей (A^d=20 %), модифицированных триполифосфатом натрия, установили, что повышенное содержание золы, неорганической составляющей угля, способствует росту текучести водоугольных суспензий. Однако существуют некоторые отличия в реологическом поведении ВУС при переходе к углям высшей степени метаморфизма. Для выяснения этих отличий построены реологические кривые, позволяющие глубже понять процессы структурообразования, протекающие в высококонцентрированных гидросуспензиях,

Т а б л и ц а 1

Влияние концентрации триполифосфата натрия на реологические свойства ВУС

Марка угля	A^d	$C_т$	η, Па·с (D_r=9 $с^{-1}$) при концентрация $Na_5P_3O_{10}$ в г/100 г угля				
	% мас.		0.01	0.03	0.05	0.07	0.1
Б	2.8	50	1.9	1.6	1.6	1.4	1.4
	10.2		1.6	1.5	1.2	1.2	1.0
	20.5		1.4	1.2	1.0	0.9	0.85
Г	2.8	62	2.1	2.1	2.0	1.8	1.7
	10.8		1.5	1.5	1.4	1.3	1.28
	23.0		1.6	1.5	1.1	0.92	0.9
Т	2.5	65	3.2	2.8	2.8	2.58	2.45
	10.8		2.2	2.1	1.9	1.5	1.42
	22.6		1.4	1.3	1.0	0.8	0.76
А	1.8	68	3.1	3.0	2.5	2.48	2.48
	10.5		2.2	2.0	1.8	1.8	1.72
	20.1		1.5	1.32	1.1	0.8	0.7

модифицированных триполифосфатом натрия.

Форма кривых течения ВУС на основе бурого угля (низкая степень метаморфизма) и антрацита (высокая степень метаморфизма), в присутствии $Na_5P_3O_{10}$, характерна для псевдопластичных жидкостей, у которых зависимость напряжения сдвига (τ) от скорости сдвига отклоняется от линейной (рис. 1). При этом реологические характеристики водоугольных суспензий на основе антрацита, с различным содержанием неорганической составляющей, и суспензий на основе бурого угля значительно различаются. Как следу-

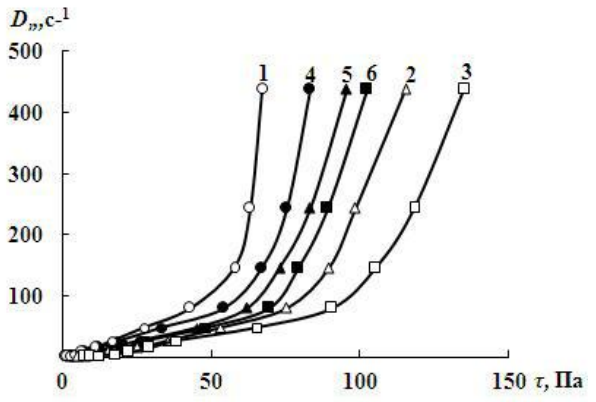


Рис. 1. Кривые течения ВУС на основе антрацита: A^d= =20.1 (*1*), 10.5 (*2*), 1.8 % (*3*) и бурого угля: A^d=20.5 (*4*), 10.2 (*5*), 2.8 % (*6*) в присутствии 0.1 г $Na_5P_3O_{10}$ /100 г угля.

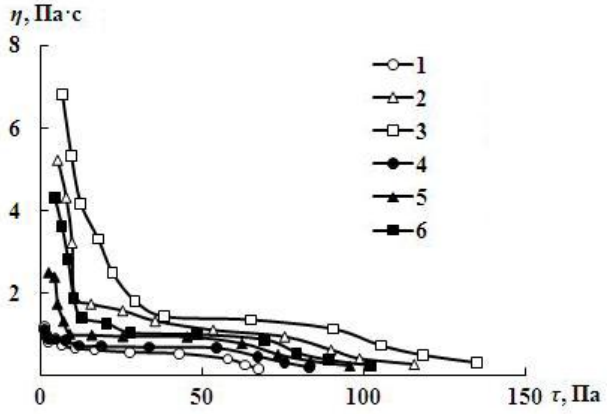


Рис. 2. Зависимость вязкости от напряжения сдвига ВУС на основе антрацита: A^d=20.1 (*1*), 10.5 (*2*), 1.8 % (*3*) и бурого угля A^d=20.5 (*4*), 10.2 (*5*), 2.8 % (*6*) в присутствии 0.1 г $Na_5P_3O_{10}$/100 г угля.

ет из рис. 1 и 2 (кривые *1–3*), для ВУС на основе антрацита, зольностью 1.8, 10.5 и 20.1 % , статический предел текучести (P_{k1}) составляет 6.8, 5.2 и 1.19 Па. Динамический предел текучести (P_{k2}) равен: 95, 75 и 54 Па. Условные границы практически неразрушенной (P_r) и предельно разрушенной структуры (P_m), определенные графическим методом, проходят через точки 87.4, 67.2, 41.5 и 118.8, 91,7, 62.5 Па на оси абсцисс соответственно (рис. 1 и 2, кривые *1–3*).

Для ВУС на основе бурого угля, зольностью 2.8, 10.2 и 20.5 %, P_{k1} равен: 4.3, 2.5 и 1.12 Па (рис. 1 и 2, кривые *4–6*). P_{k2} составляет 75, 68 и 65 Па. P_r, определяется точками 68.8, 58.2 и 55 Па. P_m, проходит через точки 85, 78 и 75 Па.

Приведенные реологические характеристики ВУС указывают на некоторое отличие таких систем от псевдопластических. Для типичных псевдопластических жидкостей установление течения с постоянной наименьшей вязкостью есть результат не разрушения связей структуры, а лишь ориентации кинетических единиц вдоль направления потока. С возрастанием напряжения сдвига происходит резкое убывание вязкости до тех пор, пока сохраняется возможность дальнейшей ориентации частиц вдоль потока, затем кривая вязкости должна выходить на линейный участок. Вязкость высококонцентрированных водоугольных суспензий, как на основе антрацита, так и на основе бурого угля, в присутствии $Na_5P_3O_{10}$ уменьшается с ростом сдвигового напряжения, не достигая ньютоновского участка течения в области скоростей сдвига, отвечающих за турбулентный режим течения (рис. 2). На реологических кривых вязкости также отсутствует участок ньютоновского течения практически неразрушенной структуры, поскольку процесс ориентации частиц в потоке под влиянием сдвиговых напряжений происходит достаточно быстро. Такой характер течения реализуется в тиксотропных структурированных жидкостях, у которых существует определенное время ориентации кинетических единиц в потоке. При этом в процессе ориентации связи структуры не только разрушаются, но и восстанавливаются.

У высококонцентрированных гидросуспензий на основе антрацита, зольностью 1.8, 10.5 и 20.1 % , наибольшие значения вязкости (η_{max}) наблюдаются при D_r=1.0 $с^{-1}$ и составляют 6.8, 5.2 и 1.19 Па·с, наименьшие значения вязкости установлены (η_{min}) при D_r=437.4 $с^{-1}$ и равны 0.3, 0.26 и 0.15 Па·с, наименьшая пластическая вязкость (η_{m*}) составляет 0.45, 0.38 и 0.28 Па·с (рис. 2, кривые *1–3*). Вязкость структурированных суспензий на основе антрацита, зольностью 1.8, 10.5 и 20.1 %, резко падает с 6.8 до 1.42 Па·с (6.8—38.4 Па); с 5.2 до 1.91 Па·с (5.2—10.3 Па); с 1.19 до 0.73 Па·с (1.19—6.58 Па), что указывает на существование малопрочной структуры в области приведенных значений сдвиговых напряжений. В области D_r=9.0—437.4 $с^{-1}$ наблюдается переход в пластическое течение: 1.42—0.3 Па·с (38.4—135.1 Па); 1.91—0.26 Па·с (10.3—115.3 Па); 0.73—0.15 Па·с (6.58—67.4 Па).

Высококонцентрированные гидросуспензии на основе бурого угля зольностью 2.8, 10.2 и 20.5 % имеют η_{max} при D_r=1.0 $с^{-1}$ и равны 4.3, 2.5 и 1.12 Па·с, η_{min} при D_r=437.4 $с^{-1}$ составляют 0.23, 0.22 и 0.19 Па·с, η_{m*} равна 0.32, 0.3 и 0.25 Па·с (рис. 2, кривые *4–6*). Резкое падение вязкости наблюдается в области D_r=9.0—437.4 $с^{-1}$ на участках 4.3—1.26 Па·с (4.3—20.4 Па); 2,5—1.0 Па·с (2.5—9 Па); 1.12—0.85 Па·с (1.12—7.65 Па). Пластическое течение происходит в диапазоне 1.4—0.23 Па·с (12.6—102.3 Па); 1.0 —0.22 Па·с (9.0—95.4 Па); 0.85—0.19 Па·с (7.65—83.11 Па).

Поскольку определяющую роль в процессах структурообразования дисперсных систем с высокой концентрацией дисперсной фазы играют контактные взаимодействия между частицами в дисперсионной среде, причину такого реологического поведения ВУС на основе углей разной степени метаморфизма следует искать в первую очередь именно в них.

Известно, что с помощью ослабления прочности сцепления в контактах между частицами и энергии связи между ними, можно повысить концентрацию дисперсной фазы в суспензии, при сохра-

нении необходимых структурно-реологических параметров [5]. Такое ослабление прочности может достигаться в результате физико-химического управления свойствами поверхности дисперсной фазы преимущественно при введении в систему адсорбирующихся на этой поверхности добавок поверхностно-активных веществ (ПАВ) различной химической природы и строения. Естественно, что механохимическая модификация дисперсной фазы ВУС на основе углей разной степени метаморфизма с помощью $Na_5P_3O_{10}$ приводит к формированию адсорбционно-сольватных слоев вокруг частиц угля. Такие слои играют роль структурно-механического барьера против сцепления частиц и позволяют получать высококонцентрированные суспензии с низкими значениями эффективной вязкости.

Тем не менее, факт резкого отличия в реологическом поведении ВУС с различным содержанием золы указывает на сильное влияние физико-химических свойств как органической, так и неорганической составляющей угля на контактные взаимодействия и процессы структурообразования в суспензиях. Как установлено, влияние неорганической составляющей на реологические свойства ВУС на основе бурого угля низкой степени метаморфизма в присутствии $Na_5P_3O_{10}$ носит менее выраженный характер, чем для ВУС на основе антрацита. У гидросуспензий бурого угля и угля марки Г (средняя стадия метаморфизма), модифицированных триполифосфатом натрия (0.1 г $Na_5P_3O_{10}$/100 г угля), не наблюдается резко выраженных отличий в реологических параметрах при повышении зольности. В частности, значения эффективной вязкости составляют для ВУС на основе бурого угля: 1.4 Па·с (A^d =2.8 %), 1.0 Па·с (A^d=10.2 %) и 0.85 Па·с (A^d=20.5 %); для ВУС на основе угля марки Г: 1,7 Па·с (A^d =2.8 %), 1.28 Па·с (A^d=10.8 %) и 0.9 Па·с (A^d=23.0 %).

В ряду метаморфизма бурый уголь имеет наименьшее количество конденсированных ароматических колец и наибольшее количество мостиковых связей: –$(CH_2)_m$–, –O–, –O-CH_2–, –NH–, –S–, –CA– (циклоалкановые фрагменты), R-алкильных заместителей (C_1-C_n) и функциональных групп (–OH, –COOH, –NH_2, –SH) [6]. Неорганическая составляющая большинства углей представлена силикатами Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, карбонатами ($CaCO_3$, $MgCO_3$, $FeCO_3$), сульфатами ($CaSO_4$, $FeSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$), оксидами (FeO, CaO), сульфидами, а также органоминералами, солями гуминовых кислот [7]. Фрагменты молекул винтринитов углей средней стадии метаморфизма, к которым относятся угли марки Г, являются более плоскими и упорядоченными, с ответвлениями от ароматических плоскостей алифатических, алициклических и гидроароматических фрагментов. В таких углях, по сравнению с бурым, уменьшается количество функциональных групп, повышается однородность структуры, а также увеличивается доля и размер фрагментов, обладающих свойствами поликонденсированных систем. Нафтеновые и гидроароматические кольца находятся в единой поликонденсированной системе с ароматическими циклами. Следовательно, формирование структурно-механического барьера против сцепления частиц углей всей степени метаморфизма происходит в основном на неорганической составляющей, представленной слоистыми силикатами, в частности каолинитом. В работе [8] показано, что прививка модификатора $Na_5P_3O_{10}$ на каолинит происходит по положительно заряженным участкам минеральной матрицы, а привитой полифосфат анион прочно удерживается на поверхности. Взаимодействие между $Na_5P_3O_{10}$ и активными центрами органической составляющей угля может происходить с образованием хелатных соединений, координированных ионами металлов, а также фосфо-гуминовых эстеров и хеллатов [9]. В щелочной области pH из угля выделяются гуминовые вещества, способствующие пластификации ВУС [10].

Реологическое поведение ВУС на основе высокометаморфизированных углей марки Т и А еще сильнее подтверждает тот факт, что $Na_5P_3O_{10}$ в основном адсорбируется на глинистой составляющей угля, тем самым нейтрализует потенциально опасные участки коагуляционного структурообразования, поскольку по мере увеличения зольности уменьшаются значения эффективной вязкости суспензий угля высокой степени метаморфизма. Значения эффективной вязкости для ВУС, модифицированных триполифосфатом натрия (0.1 г $Na_5P_3O_{10}$/100 г угля), на основе тощего угля равны 2.45 Па·с (A^d =2.5 %), 1.42 Па·с (A^d=10.8 %) и 0.76 Па·с (A^d= =22.6 %), на основе антрацита составляют 2.48 Па·с (A^d=1.8 %), 1.72 Па·с (A^d=10.5 %) и 0.7 Па·с (A^d= =20.1 %). Высокие значения эффективной вязкости углей Т и А с малым содержанием золы объясняются тем, что витриниты углей высокой степени метаморфизма образованы ароматическими кластерами, связанными π-π-взаимодействиями между плоскостями [11]. Вероятно, взаимодействие $Na_5P_3O_{10}$ с поверхностью таких углей слабо влияет на нейтрализацию коагуляционных взаимодействий между частицами в дисперсионной среде.

Таблица 2

Стабильность ВУС (ч) на основе углей различной степени метаморфизма в присутствии триполифосфата натрия

Марка угля	A^d	$C_т$	Стабильность, ч при концентрации $Na_5P_3O_{10}$ в г/100 г угля				
	% мас.		0.01	0.03	0.05	0.07	0.1
Б	2.8	50	2	3	3	4	4
	10.2		3	3	3	4	4
	20.5		8	10	10	12	12
Г	2.8	62	2	2	3	3	3
	10.8		3	3	3	3	4
	23.0		8	10	10	10	10
Т	2.5	65	2	2	3	3	4
	10.8		3	3	3	4	4
	22.6		10	10	10	12	12
А	1.8	68	2	2	2	3	3
	10.5		3	3	3	3	4
	20.1		10	10	12	12	12

Важно отметить, что основным свойством $Na_5P_3O_{10}$ является разжижение ВУС, в то время как стабильность дисперсных систем в присутствии этого реагента — невысокая (табл. 2). Стабильность водоугольных суспензий увеличивается с повышением зольности углей всей степени метаморфизма. Это связанно с тем, что органические и минеральные компоненты угля имеют различные индексы твердости, поэтому в процессе механоактивации глинистые минералы измельчаются более интенсивно, и мелкая фракция суспензии состоит в основном из глинистых частиц, а частицы органического происхождения составляют более крупную фракцию. Таким образом, мелкие частицы глинистой составляющей образуют структурный каркас вокруг больших частиц угля и препятствуют их седиментации. Крупные частицы угля, в свою очередь, предотвращают дальнейшее сближение мелких частиц минеральной составляющей [12]. Не смотря на это, вопрос устойчивости и сохранения необходимых реологических характеристик ВУС в присутствии $Na_5P_3O_{10}$, при длительном хранении вряд ли можно решить без модифицирования системы специальными химическими реагентами.

РЕЗЮМЕ. Вивчено вплив триполіфосфату натрію на реологічні властивості суспензій вугілля різного ступеня метаморфізму. Встановлено, що триполіфосфат натрію володіє сильними розріджуючими властивостями по відношенню до високозольного і вугілля низького ступеня метаморфізму. З'ясовано, що оптимальна концентрація триполіфосфату натрію в якості розріджуючого реагента складає 0.07—0.1 г у розрахунку на 100 г вугілля.

SUMMARY. Influence of sodium tripolyphosphate on rheological properties of coal-water slurries has been studied. The sodium tripolyphosphate has a good dispersing property relative to the coal containing high level of ash and low level of metamorphism. An optimal concentration of sodium tripolyphosphate as dispersing agents is 0.07—0.1 g onto 100 g of coal.

1. *Макаров А.С., Кобітович О.М., Савіцький Д.П., Егурнов О.І.* // Вісн. НАН України. -2009. -№ 1. -С. 56—67.
2. *Кучер Р.В., Титов Є.В., Туровський А.А. та ін.* // Там же. -1988. -№ 1. -С. 41—47.
3. *Dincer H., Boylu F., Sirkeci A.A., Atesok G.* // Int. J. Miner. Process. -2003. -**70**, № 1–4. -P. 41—51.
4. *Продан Е.А., Продан Л.И., Ермоленко Н.Ф.* Триполифосфаты и их применение. -Минск: Наука и техника, 1969.
5. *Урьев Н.Б.* Высококонцентрированные дисперсные системы. -М.: Химия, 1980.
6. *Гюльмалиев А.М., Головин Г.С., Гладун Т.Г.* Теоретические основы химии угля. -М.: МГГУ, 2003.
7. *Шпирт М., Клер В.Р., Перциков И.З.* Неорганические компоненты твердых топлив. -М.: Химия, 1990.
8. *Тарасевич Ю.И., Климова Г.М.* // Теорет. и эксперим. химия. -1999. -**35**, № 3. -С. 167—170.
9. *Kim. H.Tan.* Principles of soil chemistry. -New York: Marcell Dekker. -1998.
10. *Савицкий Д.П., Макаров А.С., Завгородний В.А.* // Химия твердого топлива. -2009. -№ 5. -С. 73—77.
11. *Федяева О.Н., Патраков Ю.Ф.* // Там же. -2004. -№ 5. -С. 24—31.
12. *Макаров А.С., Олофінський Є.П., Дегтяренко Т.Д.* // Вісн. АН УРСР. -1989. -№ 2. -С. 66—75.

Институт коллоидной химии и химии воды
им А.В. Думанского НАН Украины, Киев

Поступила 29.11.2010

УДК 544.623

В.И. Булавин, И.Н. Вьюнник

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА АНОМАЛЬНУЮ ЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ПРОВОДИМОСТЬ ПРОТОНА В БЕСКОНЕЧНО РАЗБАВЛЕННЫХ СПИРТОВЫХ РАСТВОРАХ ИОДОВОДОРОДА

На основании собственных и литературных экспериментальных данных получены и проанализированы предельные молярные электрические проводимости протона ($\lambda_i^0(MH^+)_{сум}$) в *н*-спиртах от метанола до *н*-пентанола при 5—55 °С. Предложен метод деления величин $\lambda_i^0(MH^+)_{сум}$ на гидродинамическую ($\lambda_i^0(MH^+)_{гидр}$) и прототропную (эстафетную) ($\lambda_i^0(MH^+)_{эст}$) составляющие. Приведена схема предполагаемого механизма переноса протона в изученных *н*-спиртах по эстафетному механизму. Установленная осцилляция на зависимости доли эстафетной (гидродинамической) составляющей $(\lambda_i^0(MH^+)_{эст})/(\lambda_i^0(MH^+)_{сум})$ от числа атомов углерода в молекуле спирта связывается с явлением поворотной изомерии в *н*-спиртах.

ВВЕДЕНИЕ. Интерес к изучению электрической проводимости (ЭП) протона в протолитических растворителях, в первую очередь в воде, связан как с загадочностью её аномально высокой величины, так и с практической значимостью в химических, физических и биологических процессах. Аномально высокая ЭП протона имеет место и в других протолитических растворителях, в частности в спиртах [1]. Она обусловлена специфическим механизмом переноса протоном зарядов [2]. По природе носителей заряда в электролитных растворах различают три основных типа ЭП [3]: гидродинамический (ион-миграционный), прототропный (эстафетный или гроттгусовский) и электронный. Наиболее часто в электролитных системах реализуются два первых механизма. Прототропный механизм ЭП, который чаще всего встречается в протолитических растворителях, энергетически более выгоден [3], чем гидродинамический и связан с передачей протона от одной молекулы растворителя к другой. Прототропный механизм ЭП в электролитных системах нередко реализуется одновременно с гидродинамическим. При рассмотрении прототропного механизма принципиальным является вопрос о выборе конкретного состава базового сольвата протона, поскольку даже в наиболее изученных водных растворах он остается актуальным. В качестве конкретного базового для наших условий был выбран наиболее простой, широко используемый во многих задачах физической химии, сольват состава MH^+ (где М — молекула протолитического растворителя).

Специфичность механизма переноса зарядов под действием электрического поля состоит в учете движения иона MH^+ как путем его гидродинамической диффузии ($\lambda_i^0(MH^+)_{гидр}$), так и за счет эстафетной передачи протона от иона MH^+ к молекуле растворителя ($\lambda_i^0(MH^+)_{эст}$). С учетом сказанного предельную молярную электрическую проводимость (ПМЭП) протона ($\lambda_i^0(MH^+)$) можно представить как сумму гидродинамической и прототропной (эстафетной) составляющих:

$$\lambda_i^0(MH^+)_{сум} = \lambda_i^0(MH^+)_{гидр} + \lambda_i^0(MH^+)_{эст}. \quad (1)$$

Несмотря на значительную важность проблемы и на успехи, достигнутые в изучении прототропного механизма передачи протона [4, 5], на сегодня даже в наиболее исследованном растворителе — воде, относительно последнего нет единого мнения, а предложенные модели [4—6] существенно различаются исходными предпосылками, внутренне противоречивы, не дают удовлетворительного объяснения многим экспериментальным фактам и нередко приводят к противоположным выводам. Непростым в разрешении является и вопрос об оценке вкладов от различных механизмов в общий перенос тока протоном в растворе. Для определения относительного вклада от гидродинамического и прототропного механизмов переноса тока в электролитных протонсодержащих системах предложен ряд критериев, которые являются не всегда строгими или содержат трудно определяемые параметры [1—3].

Представляется целесообразным сравнить аномальные подвижности протона в воде и *н*-спиртах, установить общие закономерности и найти индивидуальные особенности и их изменение под влиянием температуры и растворителя. Выбор воды обусловлен наилучшей изученностью протонного переноса в ней.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. В настоящей работе приведены результаты

© В.И. Булавин, И.Н. Вьюнник , 2011

Таблица 1

Значения предельной молярной электрической проводимости (λ^0) HI в *н*-спиртах

t, °C	$\lambda^0 \cdot 10^4$, См·м^2·моль$^{-1}$								
	Метанол	Этанол	*н*-Пропанол	*н*-Бутанол	*н*-Пентанол	*н*-Гексанол	*н*-Гептанол	*н*-Октанол	*н*-Нонанол
5	158.0 ± 0.49	60.5 ± 0.22	28.7 ± 0.14	18.9 ± 0.12	12.2 ± 0.10	8.86 ± 0.10	4.2 ± 0.12	2.7 ± 0.11	1.8 ± 0.10
15	182.6 ± 0.57	74.5 ± 0.26	36.1 ± 0.16	24.6 ± 0.13	17.1 ± 0.11	12.9 ± 0.12	6.6 ± 0.13	4.0 ± 0.13	2.9 ± 0.11
25	207.1 ± 0.65	91.1 ± 0.30	46.9 ± 0.19	32.4 ± 0.15	23.2 ± 0.13	18.6 ± 0.13	9.3 ± 0.14	5.6 ± 0.14	4.3 ± 0.13
35	235.4 ± 0.75	109.8 ± 0.35	58.4 ± 0.21	41.2 ± 0.17	30.1 ± 0.15	25.6 ± 0.15	12.4 ± 0.16	7.0 ± 0.16	5.0 ± 0.14
45	262.8 ± 0.86	130.1 ± 0.40	72.1 ± 0.25	53.2 ± 0.20	38.0 ± 0.17	30.6 ± 0.17	15.8 ± 0.18	7.8 ± 0.18	5.4 ± 0.16
55	289.7 ± 0.94	153.3 ± 0.47	86.3 ± 0.28	65.8 ± 0.23	46.7 ± 0.18	37.3 ± 0.19	19.0 ± 0.20	8.5 ± 0.21	5.9 ± 0.17

выполненного нами кондуктометрического исследования растворов HI в *н*-спиртах от метанола до *н*-нонанола при 5—55 °С. Концентрация растворов HI в *н*-спиртах составляла $5 \cdot 10^{-5}$—$5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм^3. Иодоводород получали и очищали, как описано в работе [7]. Из концентрационной зависимости ЭП определили ПМЭП иодоводорода в *н*-спиртах по описанной методике [8]. Результаты расчета (λ^0(HI)) приведены в табл. 1. Дисперсия аппроксимации (δ_{λ^0}) составляла от $5 \cdot 10^{-6}$ до $5 \cdot 10^{-4}$ См·м^2·моль$^{-1}$. Из табл. 1 видно, что величины λ^0(HI) возрастают в каждом из изученных спиртов с ростом температуры и уменьшаются с увеличением числа атомов углерода в молекуле спирта. Подобные зависимости от температуры были установлены нами ранее для λ^0(HCl) [9] и для λ^0(HBr) [8] в *н*-спиртах.

Как известно, более информативными характеристиками ионов в растворе являются не суммарные, а ионные величины λ_i^0. Для определения ионных составляющих ПМЭП в *н*-спиртах от метанола до *н*-пентанола при 5—55 °С использовали суммарные величины λ^0(HI) (табл. 1) и $\lambda_i^0(\text{I}^-)$, найденные делением на ионные составляющие пополам величины λ^0(CsI) [10—13]. Для *н*-спиртов выше *н*-пентанола в литературе необходимые данные отсутствуют. В табл. 2 приведены $\lambda_i^0(\text{I}^-)$ и $\lambda_i^0(\text{MH}^+)_{\text{сум}}$ в *н*-спиртах от метанола до *н*-пентанола при 5—55 °С. Там же представлены для сравнения и литературные данные величин λ_i^0 для этих же ионов при 25 °С. В спиртах с более высокой, чем у *н*-пентанола, молярной массой значения $\lambda_i^0(\text{I}^-)$ и $\lambda_i^0(\text{MH}^+)$ в литературе отсутствуют. Значения ПМЭП указанных ионов хорошо соответствуют литературным данным. Расхождение составляет не более 4 %.

Как показывает анализ данных табл. 1 и 2, характер политерм $\lambda_i^0(\text{MH}^+)_{\text{сум}}$ и $\lambda_i^0(\text{I}^-)$ качественно согласуется с характером политерм λ^0(HI). При этом преобладающий вклад в суммарную проводимость HI вносит протон, для которого величины $\lambda_i^0(\text{MH}^+)_{\text{сум}}$ в *н*-спиртах (метанол – *н*-пентанол) в интервале температур 5—55 °С более чем в 2 раза превышают значения $\lambda_i^0(\text{I}^-)$. Полученные данные по $\lambda_i^0(\text{MH}^+)_{\text{сум}}$ в *н*-спиртах подтверждают мнение [1, 2] об аномальной подвижности протона в *н*-спиртах.

Обычно для определения количественной характеристики аномальной подвижности протона используют уравнение (1), в соответствии с которым для водных растворов запишем:

$$\lambda_i^0(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{эст}} = \lambda_i^0(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{сум}} - \lambda_i^0(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{гидр}}. \quad (2)$$

При этом гидродинамическая составляющая приравнивается: $\lambda_i^0(\text{K}^+) = \lambda_i^0(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{гидр}}$, так как радиусы этих ионов близки [2, 15].

Следуя логике [15], приравнять гидродинамическую составляющую $\lambda_i^0(\text{MH}^+)_{\text{сум}}$ в *н*-спиртах к $\lambda_i^0(\text{K}^+)$ некорректно ввиду того, что радиусы молекул неводных растворителей значительно отличаются от радиуса катиона K^+. В связи с этим для подобных электролитных систем были предложены другие подходы [3]. Достаточно строгим критерием определения гидродинамической и прототропной составляющих переноса протона в неводных растворах является определение чисел переноса [3]. Однако их нахождение в неводных растворах является сложной экспериментальной задачей.

В монографии [15] описан метод расчета гидродинамической составляющей $\lambda_i^0(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{гидр}}$ на основании данных по коэффициентам самодиффузии молекул воды (D*):

Таблица 2

Значения ПМЭП протона ($\lambda_i^0(MH^+)_{сум}$), иодид-иона ($\lambda_i^0(I^-)$), гидродинамической ($\lambda_i^0(MH^+)_{гидр}$), прототропной ($\lambda_i^0(MH^+)_{эст}$) составляющих суммарной проводимости протона и $a_{эст}$ в *н*-спиртах *

t, °C	Метанол	Этанол	*н*-Пропанол	*н*-Бутанол	*н*-Пентанол
		$\lambda_i^0(MH^+)_{сум}\cdot10^4$, См·м^2·моль$^{-1}$			
5	110.7	43.1	20.2	13.4	9.0
15	127.9	52.7	26.0	17.4	12.4
25*	144.4 / 146.1 [15]	63.9 / 62.8 [15] [15]	32.8 / 34.2 [1]	23.1	16.8
35	165.1	76.5	39.9	29.1	21.8
45	183.0	91.1	49.1	37.9	27.5
55	201.8	107.1	58.8	46.6	33.7
		$\lambda_i^0(I^-)\cdot10^4$, См·м^2·моль$^{-1}$			
5	47.3	17.4	8.50	5.5	3.2
15	54.7	21.8	10.1	7.2	4.7
25*	62.7 / 62.6 [15]	27.2 / 27.0 [15]	14.1 / 13.7 [15]	9.3 / 9.52 [15]	6.4
35	70.3	33.3	18.5	12.1	8.3
45	79.8	39.0	23.0	15.3	10.5
55	87.9	46.2	27.5	19.2	13.0
		$\lambda_i^0(MH^+)_{гидр}\cdot10^4$, См·м^2·моль$^{-1}$			
5	65.4	26.8	12.0	8.33	5.4
15	77.0	32.7	15.8	11.0	7.6
25	89.0	39.4	20.3	14.4	10.5
35	102.9	47.0	25.0	18.1	13.8
45	115.1	55.6	31.3	23.3	17.7
55	128.7	65.2	37.9	28.6	21.9
		$\lambda_i^0(MH^+)_{эст}\cdot10^4$, См·м^2·моль$^{-1}$			
5	45.3	16.3	8.2	5.1	3.6
15	50.9	20.0	10.2	6.4	4.8
25	55.4	24.5	12.5	8.7	6.3
35	62.2	29.5	14.9	11.0	8.0
45	67.9	35.5	17.8	14.6	9.8
55	73.1	41.9	20.9	18.0	11.8
		$\alpha_{эст}$, %			
5	40.9	37.8	40.6	34.9	39.9
15	39.8	38.0	39.2	36.4	38.6
25	38.4	38.3	38.1	37.7	37.5
35	37.8	38.6	37.3	39.7	36.7
45	37.1	39.0	36.3	41.3	35.6
55	36.2	39.1	35.5	43.8	35.0

* Для 25 °C в числителе приведены экспериментальные значения, в знаменателе — литературные данные.

$$\lambda_i^0(H_3O^+)_{гидр} = \frac{D^* F^2}{RT}, \qquad (3)$$

где R — универсальная газовая постоянная; F — число Фарадея; T — температура, К. Однако данные по коэффициентам самодиффузии для неводных растворителей при различных температурах либо отсутствуют, либо сильно разнятся между собой, что также усложняет применение уравнения (3).

Предполагая равенство энергий активации ($E_{\eta_0}^{\neq}$) вязкого течения и ионной миграции ($E_{\lambda_i^0}^{\neq}$), а также независимость от температуры величин A и $E_{\eta_0}^{\neq}$, авторы работы [1] рассчитали прототропную составляющую $\lambda_i^0(MH^+)_{эст}$ подвижности протона в *н*-спиртах по уравнению, аналогичному уравнению Аррениуса:

$$\lambda_i^0(MH^+)_{эст} = A\exp\left(-\frac{E_{\eta_0}}{RT}\right). \qquad (4)$$

Величину A в работе [1] находили путем подстановки в уравнение (4) экспериментальных значений $\lambda_i^0(MH^+)_{эст}$ для метанола, этанола и *н*-пентанола при нескольких температурах, а также $E_{\eta_0}^{\neq}$ этих спиртов.

Гидродинамическую составляющую подвижности иона в бесконечно разбавленном растворе можно с некоторым приближением оценить с помощью уравнения закона Стокса:

$$\lambda_i^0(MH^+)_{гидр} = \frac{|z|eF}{f\pi\eta_0 r_i}, \qquad (5)$$

где η_0 — динамическая вязкость растворителя; r_i — радиус иона; $|z|e$ — заряд иона; f — гидродинамический коэффициент, равный для условий: скольжения – 4, прилипания – 6.

В табл. 3 приведены значения гидродинамической составляющей иона H_3O^+ ($\lambda_i^0(H_3O^+)_{гидр}$), рассчитанные по уравнению (5). Там же даны значения $\lambda_i^0(K^+)$ [16], $\lambda_i^0(H_3O^+)_{сум}$ и при 5—55 °C [16].

При расчете $\lambda_i^0(H_3O^+)_{гидр}$ по уравнению (5) r_i (H_3O^+) приравнивали к радиусу молекулы воды, найденному из данных по плотности. Данные по плотности и вязкости воды взяты из справочника [16]. Коэффициент f в уравнении (5) принимали равным 4. Значения прототропной составляющей $\lambda_i^0(H_3O^+)_{эст}$ вычисляли по уравнению (2). В табл. 3 представлена величина $\lambda_i^0(H_3O^+)_{эст}$ и ее вклад ($\alpha_{эст}$) в общую проводимость протона, рассчитанный по уравнению (6):

$$\alpha_{эст} = \frac{\lambda_i^0(H_3O^+)_{эст}}{\lambda_i^0(H_3O^+)_{сум}}. \qquad (6)$$

Таблица 3

Суммарная ПМЭП иона H_3O^+ ($\lambda_i^0(H_3O^+)_{сум}$), гидродинамическая ($\lambda_i^0(H_3O^+)_{гидр}$) и прототропная ($\lambda_i^0(H_3O^+)_{эст}$) составляющие ($\cdot 10^4$, См·м^2·моль$^{-1}$) и $a_{эст}$ в воде при 5—55 °С

t, °С	$\lambda_i^0(H_3O^+)_{сум}$ [16]	$\lambda_i^0(H_3O^+)_{гидр}$ (ур. (5))	$\lambda_i^0(H_3O^+)_{эст}$ (ур. (1) и (5))	$\lambda_i^0(K^+)$ [16]	$\lambda_i^0(H_3O^+)_{эст1}$, $\lambda_i^0(H_3O^+)_{гидр} = \lambda_i^0(K^+)$	$\alpha_{эст}$	$\alpha_{эст1}$
						%	
5	250.4	50.6	199.8	46.8	203.6	79.8	81.3
15	300.6	67.4	233.2	59.8	240.8	77.6	80.1
25	349.4	86.1	263.3	73.6	275.8	75.4	78.9
35	396.3	106.4	289.9	88.1	308.2	73.2	77.8
45	441.0	128.4	312.6	103.4	337.6	70.9	76.6
55	483.2	151.9	331.3	119.2	364.0	68.6	75.3

Сопоставление полученных данных по $\lambda_i^0(H_3O^+)_{гидр}$ с данными по $\lambda_i^0(K^+)$ показывает их удовлетворительную согласованность. Обращает на себя внимание тот факт, что с использованием гидродинамического коэффициента $f=6$ (уравнение (5)) и структурного радиуса молекулы воды ($r_{H_2O}=1.38\cdot10^{-10}$ м) при 25 °С нами получены значения для $\lambda_i^0(H_3O^+)_{гидр}$ = 89.8 См·м^2·моль$^{-1}$ и $\lambda_i^0(H_3O^+)_{эст}$ = =259.6 См·м^2·моль$^{-1}$, близкие к рассчитанным по уравнениям (1) и (5) (табл. 3). Представляется, что полученные нами данные по составляющим ЭП протона в воде более физичны.

Использование в качестве гидродинамической составляющей величины $\lambda_i^0(K^+)$ является не вполне обоснованным, особенно в широком диапазоне параметров состояния (T, P), поскольку энергия активации и температурные коэффициенты ЭП для бесконечно разбавленных растворов кислот ниже, чем для солей [15]. При расчете в других растворителях отпадает необходимость поиска катиона, аналогичного катиону K^+ для воды. Радиусы базового иона MH^+ и молекулы растворителя М реально близки в отличие от катиона K^+. Практическое равенство размеров частиц H_3O^+ и H_2O реально обусловливает близость энергий активации вязкого течения воды и ионной миграции иона H_3O^+.

Несмотря на некорректность уравнения Стокса для описания гидродинамической составляющей ПМЭП протона, представляется, что полученные величины более обоснованы, чем в случае их равенства $\lambda_i^0(K^+)$. При таком подходе улучшается модель, поскольку, в отличие от катиона K^+, размер которого с варьированием температуры мало изменяется, в то время как радиус молекулы растворителя, а значит и иона MH^+, найденный из плотности, будет изменяться в большей степени.

Как видно из табл. 3, составляющие $\lambda_i^0(H_3O^+)_{эст}$ и $\lambda_i^0(H_3O^+)_{гидр}$ с ростом температуры увеличиваются, в то время как их относительные вклады в общую ЭП протона имеют противоположный характер: вклад прототропной составляющей с ростом температуры падает, а гидродинамической — соответственно растет. Таким образом, используя уравнения (1) и (5), можно рассчитать гидродинамическую и прототропную составляющие ЭП протона в неводных растворах. В табл. 2 представлены результаты расчета $\lambda_i^0(MH^+)_{гидр}$ и $\lambda_i^0(MH^+)_{сум}$ в *н*-спиртах от метанола до *н*-пентанола при 5—55 °С, а в табл. 4 — в апротонных и некоторых протонных растворителях при 25 °С. Расчет указанных в табл. 4 величин производили по уравнениям (1) и (5) по описанной для водных растворов процедуре. Сопоставление рассчитанных величин $\lambda_i^0(MH^+)_{гидр}$ и $\lambda_i^0(MH^+)_{сум}$ для апротонных растворителей указывает на их значительные расхождения (табл. 4, колонки 5 и 6).

Распространяя результаты ИКС-исследования непрерывного поглощения растворов кислот в ДМСО [17] на другие апротонные растворители, значительные расхождения расчетных $\lambda_i^0(MH^+)_{гидр}$ и экспериментальных величин $\lambda_i^0(MH^+)_{сум}$ можно объяснить различной природой сольватных структур в протонных и апротонных растворах кислот. В противоположность воде и метанолу в растворах в ДМСО сетка Н-связей $(CH_3)_2SO\cdots H\cdots OS(CH_3)_2$ не испытывает напряжений, обусловленных ее взаимодействием с молекулами растворителя или с анионами кислот. По данным работы [17, с. 302], в ДМСО легко реализуется достаточно большое количество вполне определенных энергетически выгодных расстояний и ориентаций, а значит и ста-

Т а б л и ц а 4

Сравнение расчетных (по уравнению (5)) **и экспериментальных значений** $l_i^0(MH^+)\cdot10^4$ (См·м^2·моль$^{-1}$) **в неводных растворителях при 25 °С**

Растворитель	η, мПа·с	ρ, г/см^3	$r_s\cdot10^{10}$, м	$\lambda_i^0(MH^+)_{сум}$ [14]	$\lambda_i^0(MH^+)_{гидр}$ (расчет)
	[14]				
Формамид	3.302	1.1294	2.51	10.5	18.4
ДМФА	0.796	0.99824	3.13	35.0	62.4
Ацетон	0.303	0.7844	3.09	89.5	163.6
Метановая кислота	1.621	1.2131	2.47	79.8	38.1
Ацетонитрил	0.3415	0.7768	2.76	99.0	162.4
ДМСО	1.998	1.0955	3.05	15.6	25.1
Нитрометан	0.612	1.1313	2.78	65.0	90.0
Нитробензол	1.838	1.1985	3.44	21.5	24.2
Пропиленкарбонат	2.510	1.1998	3.23	11.5	18.9
Этиленгликоль	16.63	1.1101	2.81	27.7	3.26

бильных в растворе сольватов. Поскольку координационное число сольватации протона в этих сольватах равно 2, то логично в расчетное уравнение (5) внести для апротонных растворителей поправку на размер сольватированного протона двумя молекулами растворителя, то есть r_i в уравнении (5) приравнять к $2r_s$. Последнее приводит к уменьшению величины $\lambda_i^0(MH^+)_{гидр}$ в два раза. Полученные таким образом результаты находятся, в основном, в удовлетворительном согласии с экспериментальными величинами $\lambda_i^0(MH^+)_{сум}$.

Из анализа результатов расчета вкладов в общую подвижность протона в неводных растворителях установлены следующие закономерности:

– гидродинамическая составляющая $\lambda_i^0(MH^+)_{гидр}$ в *н*-спиртах от метанола до *н*-пентанола при 5—55 °С больше прототропной $\lambda_i^0(MH^+)_{эст}$ (табл 2). В воде имеет место обратное неравенство $\lambda_i^0(H_3O^+)_{эст} > \lambda_i^0(H_3O^+)_{гидр}$ (табл. 3);

– как и в случае воды (табл. 3), в *н*-спиртах величины составляющих $\lambda_i^0(MH^+)_{эст}$ и $\lambda_i^0(MH^+)_{гидр}$ с ростом температуры увеличиваются (табл. 2);

– аномальная проводимость протона имеет место и в неводных системах при выполнении следующих условий: а) наличие избыточного протона в симметричной Н-связи; б) образование молекулами растворителя не менее двух Н-связей так, чтобы избыточный протон мог совершить туннельный переход в любой из них. Апротонные растворители не удовлетворяют второму из этих условий. Образуемые ими кинетически стабильные сольваты типа M_2H^+ переносят заряды в растворах кислот только по гидродинамическому механизму;

– вклад прототропной составляющей в общую проводимость протона ($\alpha_{эст}$) в воде с ростом температуры падает, а гидродинамической ($\alpha_{гидр}$) — растет. Такая закономерность имеет место и в *н*-спиртах с нечетным числом атомов углерода. В *н*-спиртах с четным числом атомов углерода $\alpha_{эст}$ с ростом температуры возрастает (рис. 1, табл. 2), а $\alpha_{гидр}$ — падает;

– с ростом числа атомов углерода в молекуле спирта уменьшаются суммарная величина $\lambda_i^0(MH^+)_{сум}$ и ее составляющие ($\lambda_i^0(MH^+)_{эст}$, $\lambda_i^0(MH^+)_{гидр}$) (табл. 2), в то время как на зависимостях $\alpha_{эст}$ (как и $\alpha_{гидр}$) от числа атомов углерода в молекуле спирта обнаружена осцилляция (рис. 2).

Полученные результаты и установленные закономерности не могут быть объяснены в рамках существующих моделей механизма прототропной подвижности, поскольку точные детали этого фундаментального процесса остаются неясными, а предложенные механизмы противоречат известным экспериментальным фактам [4].

В теориях аномально высокой ПМЭП прото-

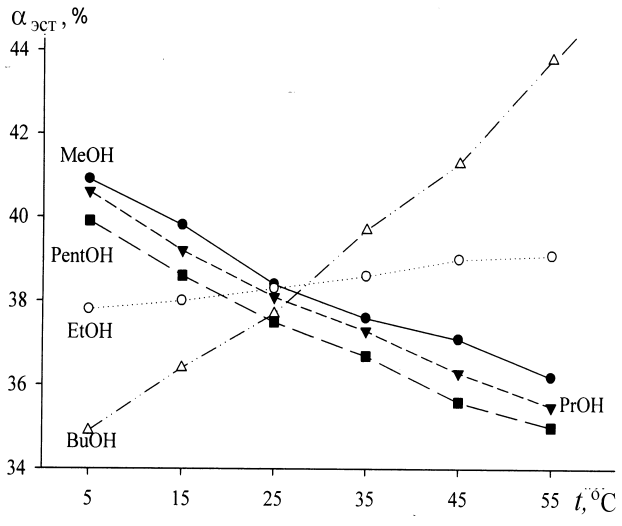


Рис. 1. Зависимость отношения эстафетной составляющей к общей проводимости протона $\alpha_{эст}$ в *н*-спиртах от температуры. MeOH – метанол; EtOH – этанол; PrOH – *н*-пропанол; BuOH – *н*-бутанол; PentOH – *н*-пентанол.

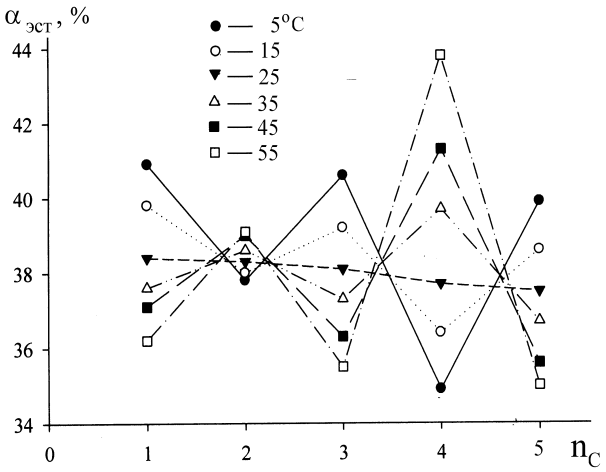


Рис. 2. Зависимость $\alpha_{эст}$ от числа атомов углерода в *н*-спиртах при различных температурах.

на общей основой является предположение об эстафетном механизме переноса протоном зарядов по сетке Н-связей. При этом считают [4, 18], что чем совершенней является сетка Н-связей, тем более высокой должна быть аномальная ЭП протона. В рамках этих моделей не находят объяснение хорошо известные факты роста аномальной ЭП протона при повышении температуры и давления [19, 20] и ряд других экспериментальных результатов. Как отмечено в работе [4], протонная подвижность коррелирует с распадом Н-связи, а не с ее формированием. Несомненно, состояние Н-связей в жидкой воде, как, впрочем, и в других протонных растворителях, обусловливается как внешними условиями (*T*, *P*), так и влиянием ионов. С повышением температуры направленные Н-связи разрываются интенсивнее, чем менее направленные ион-дипольные и диполь-дипольные [21]. В результате разрыва Н-связей в растворителе появляются мономерные молекулы. Даже в воде — растворителе с наиболее совершенной сеткой Н-связей — рост температуры приводит к увеличению объема "свободной воды" [22]. В соответствии с двухструктурной моделью "мерцающих кластеров" Фрэнка и Вина [22] жидкая вода представляет собой равновесную смесь, состоящую из кластеров, плавающих в "свободной воде". Кластеры возникают и разрушаются вследствие случайных локальных энергетических флуктуаций на отдельных микроучастках жидкой воды. Отмечая кооперативный характер механизма Н-связей, авторы работы [22] указывают на их групповое образование и разрушение. По мнению Хиллса с соавторами [23] эстафетная (цепочечная) передача протона от одной молекулы воды к другой происходит преимущественно по объему "свободной воды". В "свободной воде" Н-связи разрушены и каждая молекула в ней рассматривается как отдельный мономер, принимающий участие в дипольных и дисперсионных взаимодействиях с ближайшими молекулами. Такой механизм переноса протона не противоречит многим экспериментальным данным [19, 20], в соответствии с которыми протонная подвижность в воде увеличивается с повышением температуры и давления, то есть с уменьшением доли связанных Н-связями молекул воды. Хорн [24], как и Хиллс [23], используя модель Фрэнка–Вина, приходит к выводу, что кластеры не способствуют переносу протона. Аналогичный механизм переноса протона использует для объяснения аномальной составляющей подвижности протона при давлении до 8000 атм и температуре до 150 °C [20].

Полагаем, что рассматриваемый механизм переноса протона можно распространить и на другие протолитические растворители, поскольку любой из них вписывается в концепцию Хиллса [23], в соответствии с которой ион MH^+ участвует в эстафетном переносе протона не по сетке Н-связей, а по объему "свободного" растворителя. По конфигурации электронной плотности ион лиония — структурно не соответствующая [6] молекуле растворителя частица. Последнее определяет различие между диффузией молекул растворителя и ионов MH^+. Молекула М согласно механизму Френкеля переходит из одного состояния в другое скачками. Ион MH^+ с момента образования и до столкновения с мономерной молекулой находится в постоянном движении (свободной диффузии). Под влиянием внешнего электрического поля ион MH^+ приобретает некоторую дополнительную скорость, направленную параллельно действующей силе поля.

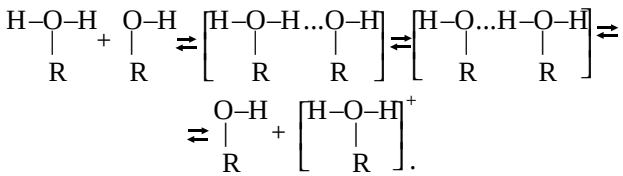
В результате взаимодействия иона MH^+ с молекулой М образуется кластер (сольват) состава M_2H^+ (в случае воды — $H_5O_2^+$, в случае спирта — $(ROH)_2H^+$).

Повышение температуры приводит к увеличению удельного объема "свободного" растворителя, что ведет к увеличению длины свободного пробега иона MH^+, а, следовательно, и к увеличению его ЭП. С другой стороны, форма кривой потенциальной энергии протона обусловливает по мере увеличения длины свободного пробега рост потенциального барьера, разделяющего два соседних состояния

равновесия, что ведет к уменьшению подвижности протона. Образовавшийся кластер M_2H^+ является заряженной частицей, которая также реагирует на электрическое поле, как и MH^+, однако имеет массу в два раза большую, чем последняя.

По данным Цунделя [17], достаточно очень слабого электрического поля, чтобы перевести протон, расположенный между двумя атомами кислорода O...H...O в ионе M_2H^+ ($H_5O_2^+$, $(ROH)_2H^+$), в возбужденное состояние. Последнее обусловливает исключительно большую поляризуемость Н-связей и, как следствие, приводит к несимметричному распределению зарядов в группе O...H...O. Под влиянием флуктуаций один из атомов О на мгновение становится более устойчивым к поляризации. Ковалентная связь одного из протонов иона лиония MH^+ в кластере M_2H^+ трансформируется в Н-связь, протон преобразует молекулу М, которая первоначально была присоединена к иону MH^+ Н-связью, в ион лиония по схеме:

$$MH^+ + M \rightleftarrows [MH^+ \cdot M] \rightleftarrows M...HM^+ \rightleftarrows M + MH^+$$



Лимитирующая стадия включает единственно возможный распад Н-связи [4] в кластерном ионе M_2H^+ ($H_5O_2^+$, $(ROH)_2H^+$). В результате такого распада образуется молекула растворителя и ион лиония, последний с момента образования повторяет свой путь (цикл).

Прототропный перенос (то же, что и структурная диффузия [4, 5]) — это перенос протона от одной молекулы растворителя к другой по объему "свободного растворителя" вдоль сильных Н-связей в пределах кластера M_2H^+.

Уменьшение прототропной составляющей ПМЭП при переходе от воды к *н*-спиртам и в ряду спиртов от метанола к *н*-пентанолу обусловлено характером межмолекулярных взаимодействий в указанном ряду. Как известно, последний в значительной мере зависит от электронного строения частиц. Вода — ассоциированная по типу Н-связей жидкость. Молекула воды — двойной симметричный донор и акцептор протонов. Предельные одноатомные спирты можно рассматривать как производное воды, в котором один атом водорода заменен на соответствующий алкильный радикал. Введение алкильного радикала, безусловно, отражается на свойствах самой молекулы и на энергетических характеристиках сольватации ионов. Согласно [25], механизм и энергетика сольватации протона отличаются от сольватации катионов щелочных металлов. Существенный вклад в сольватацию протона вносит стадия образования иона лиония MH^+. Его дальнейшая сольватация происходит по тому же механизму, что и сольватация катионов щелочных металлов [25]. Рост углеводородного радикала спирта приводит к увеличению электронно-донорной способности *н*-спиртов и усложняет вследствие стерических факторов процесс сольватации иона ROH_2^+ [17].

Повышение донорной способности в ряду спиртов и по отношению к воде обусловливает понижение прототропной составляющей. Стерические факторы в ряду спиртов возрастают, что приводит к уменьшению гидродинамической составляющей подвижности протона в *н*-спиртах.

При росте прототропной и гидродинамической составляющих подвижности протона в воде и *н*-спиртах с увеличением температуры температурный коэффициент относительного их вклада в общую подвижность имеет противоположные знаки и в случае *н*-спиртов обнаруживает неожиданные колебания (осцилляцию). В случае спиртов с нечетным числом атомов углерода в молекуле

$$\frac{\partial \alpha_{эст}}{\partial T} < 0, \text{ а } \frac{\partial \alpha_{гидр}}{\partial T} > 0,$$

в то же время для спиртов с четным числом атомов углерода в молекуле, наоборот,

$$\frac{\partial \alpha_{эст}}{\partial T} > 0, \text{ а } \frac{\partial \alpha_{гидр}}{\partial T} < 0.$$

Спектроскопическими исследованиями установлено [26], что *н*-спирты, начиная с этанола, могут образовывать поворотные изомеры в зависимости от того, находится ли гидроксильная группа в одной плоскости с углеродным скелетом (транс-конфигурация) или повернута к нему на 120^o (гош-конфигурация). Гош-конфигурация, по сравнению с транс-конфигурацией, имеет менее глубокий минимум потенциальной энергии [27], что обусловливает более слабые межмолекулярные взаимодействия.

РЕЗЮМЕ. На підставі власних та літературних експериментальних даних одержані і проаналізовані граничні молярні електричні провідності протона ($\lambda_i^0(MH^+)_{сум}$) в *н*-спиртах від метанолу до *н*-пентанолу при 5—55 °С. Запропоновано метод поділу величин $\lambda_i^0(MH^+)_{сум}$ на гідродинамічну ($\lambda_i^0(MH^+)_{гідр}$) і прототроп-

ну (естафетну) ($\lambda_i^0(MH^+)_{ест}$) складові. Наведено схему механізму переносу протона у вивчених *н*-спиртах за естафетним механізмом. Встановлена осциляція на залежності частки естафетної (гідродинамічної) складових ($\lambda_i^0(MH^+)_{ест}/\lambda_i^0(MH^+)_{сум}$) від числа атомів карбону в молекулі спирту, яку пов'язано з явищем поворотної ізомерії в *н*-спиртах.

SUMMARY. The proton limiting molar electrical conductivities ($\lambda_i^0(MH^+)$) in primary alcohols from methanol to *n*-pentanol at 5—55 °C have been obtained and analyzed based on our own and literature experimental data. The method of dividing the $\lambda_i^0(MH^+)_{sum}$ values for the hydrodynamic ($\lambda_i^0(MH^+)_{gidr}$) and prototropic (relay) ($\lambda_i^0(MH^+)_{rel}$) components have been proposed. The scheme of the proton transfer mechanism in primary alcohols was considered. It set the oscillation on dependence of proportion of relay (hydrodynamic) components ($(\lambda_i^0(MH^+)_{rel}/(\lambda_i^0(MH^+)_{sum}$) from number of carbon atoms in an alcohol molecule. This phenomenon is interlinked with rotational isomerism in primary alcohols.

1. *De Lisi R., Goffredi M., Turco Liveri V.* // J. Phys. Chem. -1980. -**84**, № 3. -P. 307—309.
2. *Конуэй Б.Е.* Современные аспекты электрохимии / Под ред. Дж. Бокриса, Б.Е. Конуэя. -М.: Мир, 1967. -С. 55—169.
3. *Фиалков Ю.Я., Грищенко В.Ф.* Электровыделение металлов из неводных растворов. -Киев: Наук. думка, 1985.
4. *Agmon N.* // Chem. Phys. Letters. -1995. -**244**, № 5–6. -P. 456—462.
5. *Лагодзинская Г.В., Юнда Н.Г., Манелис Г.Б.* Структурная самоорганизация в растворах и на границе раздела фаз / Отв. ред. А.Ю. Цивадзе. -М.: Изд-во ЛКИ, 2008. -С. 200—261.
6. *Зацепина Г.Н.* // Журн. физ. химии. -1969. -**43**, № 2. -С. 211—217.
7. *Горичев И.Г., Зайцев В.Е., Киприянов Н.А.* Руководство по неорганическому синтезу. -М.: Химия, 1997.
8. *Булавин В.И., Вьюнник И.Н., Береговая Н.П., Крамаренко А.В.* // Вісн. Харків. націон. ун-ту. -2006. -№ 731. Хімія. -Вип. 14(3). -С. 206.
9. *Булавін В.І., В'юник І.М., Берегова Н.П.* // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. -2002. -Вип. 42, ч. 1. -С. 52—55.
10. *Лось Е.Б., Куликова Н.В., Куликов Б.А., Суворин В.А.* // Журн. физ. химии. -2001. -**75**, № 9. -С. 1591—1596.
11. *Лось Е.Б., Куликов Б.А.* // Там же. -2002. -**76**, № 2. -С. 376—378.
12. *Лось Е.Б., Куликова Н.В., Куликов Б.А.* // Там же. -2002. -**76**, № 5. -С. 954—956.
13. *Лось Е.Б., Куликова Н.В., Куликов Б.А., Суворин В.А.* // Там же. -2003. -**77**, № 3. -С. 459—463.
14. *Карапетян Ю.А., Эйчис В.Н.* Физико-химические свойства электролитных неводных растворов. -М.: Химия, 1989.
15. *Эрдеи-Груз Т.* Явления переноса в водных растворах. -М.: Мир, 1976.
16. *Равдель А.А., Пономарева А.М.* Краткий справочник физико-химических величин. -Изд-во спец. лит., 1998.
17. *Цундель Г.* Гидратация и межмолекулярные взаимодействия. Исследование полиэлектролитов методом инфракрасной спектроскопии. -М.: Мир, 1972.
18. *Родникова М.Н.* // Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. -М.: ИОНХ РАН, 1998.
19. *Franck E.U., Hartmann D., Hensel F.* // Disc. Faraday Soc. -1965. -№ 39. -P. 200—206.
20. *Ларионов Э.Г.* // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. -1976. -№ 6. -С. 3—9.
21. *Самойлов О.Я.* // Докл. АН СССР. -1958. -**121**, № 6. -С. 1043—1044.
22. *Frank H.S., Wen W.V.* // Disc. Faraday Soc. -1957. -**24**. -P. 133—140.
23. *Hills G.J., Ovenden P. J., Whitehouse D.R.* // Ibid. -1965. -**39**. -P. 207—215.
24. *Horne N.A., Axelrod E.H.* // J. Chem. Phys. -1964. -**40**, № 6. -P. 1518—1522.
25. *Измайлов Н.А.* Избр. тр. -Киев: Наук. думка, 1967. -С. 107—114.
26. *Fruwert J., Hanschmann G., Geiseler G.* // Z. Phys. Chem. (DDR). -1965. -**228**, № 3/4. -S. 277—279.
27. *Татевский В.М.* Строение молекул. -М.: Химия, 1977.

Национальный технический университет
"Харьковский политехнический институт"
Харьковский национальный университет
им. В.Н. Каразина

Поступила 13.09.2010

УДК 544.723+544.478

В.А. Зажигалов, В.Ф. Лапко, И.В. Бачерикова, Ю.П. Зайцев, И.П. Герасимюк

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НАНЕСЕННЫХ НА АКТИВНЫЕ УГЛИ Pd- И Pd-Au-КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

Исследована каталитическая активность полученных методом восстановительной сорбции нанесенных катализаторов на основе фаз Pd- и Pd-Au на синтетическом (СКН) и техническом (КАУ) активных углях в реакции окисления CO. Установлено, что наибольшей активностью обладают фазы восстановленных металлов на активированных углях. Адсорбированные на окисленных углях π-комплексы металлов и кластеры $(PdCl_2)_n$ малоактивны в реакции окисления CO. Восстановление таких образцов водородом, а также адсорбция специфически сорбируемых ионов Cl^- существенно повышает их активность вследствие формирования на поверхности активных углей ультрадисперсных фаз металлов.

ВВЕДЕНИЕ. Нанесенные на активные угли катализаторы на основе благородных металлов (Pd, Pt, Ru) эффективно используются в различных каталитических процессах [1—3]. Основные методы получения этих катализаторов основаны на пропитке носителя растворами солей металлов с их последующей обработкой реагентами-восстановителями или водородом; осаждении металлов из растворов в процессе восстановления; нанесении металлов из газовой фазы их летучих соединений (CVD). Особенности данных методов достаточно хорошо изучены, отмечены их недостатки и сделан вывод, что повышение эффективности синтезируемых катализаторов связано с применением нетрадиционных операций либо подходов к их синтезу.

Ранее [4—8] был предложен новый оригинальный подход для синтеза нанесенных на активные угли (АУ) катализаторов, который основан на возможности самопроизвольного (имеющего электрохимическую природу) восстановления ионов благородных металлов при их сорбции на углеродной поверхности, не требующего дополнительного использования реагентов-восстановителей. Этот метод назван восстановительной сорбцией (ВС). Фактически метод ВС позволяет получать нанесенную каталитически активную фазу при взаимодействии адсорбированных ионов металлов с поверхностью активных углей в одну стадию (in situ). Следует отметить, что процесс ВС определяется соотношением электродных потенциалов активных углей и равновесных потенциалов ионов металлов в растворах, присутствием на поверхности углей кислородсодержащих функциональных групп (фенольных, хинонных, альдегидных, карбоксильных, лактонных и др.) и их количеством. Это позволяет, варьируя количество кислородсодержащих групп (путем предварительной обработки углеродных носителей), синтезировать частично либо полностью восстановленные до металла каталитически активные фазы, а также изменять дисперсность частиц восстановленных металлов. Так, в работе [8] на примере восстановительной сорбции ионов $[AuCl_4]^-$ на АУ с различной степенью их окисленности было показано влияние количества кислородсодержащих групп носителя и их состава на дисперсность нанесенного металла и его количество.

В данной работе метод ВС был использован для получения катализаторов, содержащих фазы Pd, Au и Pd–Au на поверхности активных углей СКН и КАУ. Известна высокая активность каталитических композиций с данными металлами в экологическом катализе [9, 10], что определило выбор нами в качестве модельной реакции процесса окисления CO.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. В качестве носителей катализаторов использовали активные угли различного происхождения — синтетический уголь СКН (сферические гранулы диаметром 0.3—0.4 мм) и косточковый уголь КАУ (фракция 1—2 мм), которые получали карбонизацией, соответственно, винилпиридиновой смолы и фруктовых косточек с последующим активированием водяным паром. Носители имели следующие характеристики пористой структуры: объем микро- и мезопор СКН составлял 0.46 и 0.58 $см^3/г$, тогда как для КАУ — 0.16 и 0.36 $см^3/г$ соответственно. Удельная поверхность по Ar образцов СКН (980 $м^2/г$) приблизительно в два раза выше, чем КАУ (510 $м^2/г$). Для синтеза катализаторов применяли активные угли после их различной предваритель-

© В.А. Зажигалов, В.Ф. Лапко, И.В. Бачерикова, Ю.П. Зайцев, И.П. Герасимюк , 2011

ной обработки: активированные (неокисленные) образцы, полученные прокаливанием углей в токе Ar при 850 °С (1 ч), а также образцы с окисленной поверхностью. Окисленные образцы получали кипячением активированных углей в 3 н. HNO_3 или при прогреве в токе воздуха (300 °С) до разных степеней окисленности по методике [11]. В качестве параметра, характеризующего степень окисления углей, приняли их статическую обменную емкость (СОЕ) по щелочи, величина которой характеризует количество протоногенных кислородсодержащих групп на поверхности носителей [11]. Использовали окисленные угли в широком интервале их значений СОЕ (0.6—3.0 мг-экв/г).

Катализаторы синтезировали путем сорбции палладия и золота из 0.01 н. растворов H_2PdCl_4 и $HAuCl_4$ в 0.1 н. HCl. Pd/C-катализаторы были получены на активированных и окисленных носителях. При синтезе Au/C и Pd-Au/C-образцов применяли только активированный АУ СКН. Процесс проводили при оптимальной кислотности растворов (pH 1), обеспечивающей восстановление сорбированных ионов $[PdCl_4]^{2-}$ и $[AuCl_4]^-$ до металлов [12].

После ВС полученные образцы катализаторов промывали дистиллированной водой для удаления ионов Cl^- (отсутствие хлорид-ионов в промывных водах определяли по реакции с $AgNO_3$) и сушили при 120 °С. Количество нанесенных металлов во всех случаях составляло 1 % от массы образцов, бинарные катализаторы содержали по 0.5 % мас. Au и Pd. Для получения последних использовали как последовательную, так и одновременную обработку носителя растворами H_2PdCl_4 и $HAuCl_4$.

Термическую устойчивость носителей и синтезированных катализаторов изучали методом ДТА на дериватографе фирмы МОМ Паулик–Паулик–Эрдеи. Навеска образца — 200 мг, скорость подъема температуры 10 град/мин.

Состояние поверхности приготовленных образцов исследовали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на приборе VG Scientific ESCA-3, используя $AlK_{\alpha 1,2}$-излучение (1486.6 эВ). Рабочее давление составляло менее $2 \cdot 10^{-8}$ Торр. Спектры регистрировали под углом отражения 45°. Стандартом для определения энергий связи элементов служила линия С 1*s*-электронов углерода (284.8 эВ).

Реакцию окисления СО изучали в каталитической установке проточного типа с реактором из нержавеющей стали и on-line хроматографическим анализом газов. Анализ проводили на хроматографе Chrom-5 с применением колонок, наполненных молекулярными ситами Ca5A (определение O_2, CO) при температуре 10—11 °С и силикагелем КСК-2,5 (определение CO_2) при 60 °С и с использованием детектора по теплопроводности. В эксперименте применяли две газовые смеси: 2.2 % об. CO, 18.5 % об. O_2, 79.3 % об. He (объемная скорость потока смеси 3600 $ч^{-1}$, загрузка катализатора 0.75 мл) и 1.0 % об. CO, 20 % об. O_2, 79 % об. N_2 (объемная скорость потока смеси 7000 $ч^{-1}$, загрузка катализатора 0.5 мл).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Изучение нанесенных образцов методом РФЭС показало следующее. В спектрах палладия на активированных углях (СКН, КАУ), в том числе и в случае бинарных смесей с Au, проявляется дублет линий 335.1—335.8 эВ, характерных для восстановленного металла [13]. В спектрах палладия на окисленных углях наблюдаются 3 линии, отвечающие энергии связи электронов палладия $3d_{5/2}$: интенсивная при 337.0 эВ и более слабые — 339.6 и 335.7 эВ. Состояние палладия с энергией связи 337.0 эВ, фиксируемое как основное на окисленных углях, обусловлено частичным его восстановлением до одновалентного и образованием π-комплексов Pd(I) с углеродной матрицей [14, 15]. Линия $E_{св}$=339.6 эВ может быть отнесена к сформированным в процессе адсорбции кластерам $(PdCl_2)_n$, как показано в работе [16]. Слабая линия 335.7 эВ указывает на присутствие восстановленного металла на неокисленных участках поверхности этих углей.

Формирование π-комплексов Pd(I) с матрицей окисленных активных углей СКН и КАУ связано, очевидно, с их более высокой восстановительной способностью по сравнению с техническими АУ, изученными в работе [16].

В спектрах золота, сорбированного на активированных углях, проявляются линии в области 83.9—84.3 эВ, которые обусловлены восстановлением ионов $[AuCl_4]^-$ до металла [13]. В то же время в спектрах присутствует и линия слабой интенсивности 85.6 эВ, характерная для одновалентного золота. Очевидно, сорбция ионов $[AuCl_4]^-$ на АУ сопровождается их частичным восстановлением и комплексообразованием Au^{1+} с π-электронной системой АУ. Интенсивность линии энергии связи электронов Au $4f_{7/2}$ 85.6 эВ составляет 7—9 % от основной линии. РФЭС золота, сорбированного на окисленных углях, подобны тако-

вым для активированных образцов, однако интенсивность линии $E_{св}$=85.6 эВ несколько выше.

Исследование свойств изученных образцов методом термогравиметрического анализа показало, что для всех изученных образцов наблюдаются одинаковые закономерности изменения массы с повышением температуры. У всех образцов наблюдается потеря веса в температурном интервале 100—125 °С, что может быть связано с потерей сорбированной воды. В экспериментах использовались воздушно-сухие образцы, поэтому потеря веса образцов в указанном температурном интервале соответствует их влажности (таблица). Содержание сорбированной воды в окисленных образцах превышает таковую для активатов изученных углей более чем в полтора раза, что свидетельствует об образовании при окислении поверхности протоногенных функциональных групп, служащих центрами адсорбции воды. Обработка углей соединением палладия приводит к значительному уменьшению количества сорбированной воды, что свидетельствует о взаимодействии H_2PdCl_4 с протоногенными группировками окисленных углей и конкуренции указанных молекул с водой за эти адсорбционные центры.

Данные термогравиметрического анализа и сорбционного объема пор по бензолу углеродных носителей и образцов с нанесенными металлами

Образец	Влажность, %	Скорость потери массы, мг/°С	Температурный интервал, °С	$V_s(C_6H_6)$, см^3/г
$СКН_{акт}$	14.4	0.0415	135–358	0.98
$СКН_{ок}$	20.3	0.2406	126–310	0.98
$СКН_{ок}$ + Au	16.7	0.0273	122–339	0.91
$СКН_{ок}$ + Pd	7.6	0.0372	119–368	0.94
$КАУ_{акт}$	10.3	0.0226	106–422	0.79
$КАУ_{ок}$	18.6	0.0727	118–314	0.79
$КАУ_{акт}$ + Pd	1.52	0.0094	108–456	0.71
$КАУ_{ок}$ + Pd	2.4	0.0031	102–476	0.75

При дальнейшем повышении температуры наблюдается уменьшение веса образцов, вызванное отщеплением фазовых окислов CO и CO_2, которое в определенном температурном интервале носит линейный характер. В таблице приведены скорости потери массы изученных образцов и температурные интервалы, для которых они вычислены. Данные показывают, что у окисленных углей скорости потери массы значительно выше, чем у активированных. У образцов с нанесенными металлами скорости потери массы минимальны, что свидетельствует о блокировке внешней поверхности углей в процессе сорбции, приводящей к термической устойчивости этих материалов. При этом также не происходит заполнение пористого пространства, поскольку значения объемов сорбционных пор образцов углей по бензолу (V_s) изменяются незначительно, то есть внутренняя поверхность их остается доступной для кислорода.

Эксперименты по изучению каталитических свойств окисленных углей СКН и КАУ в реакции окисления CO показали следующее. Уголь СКН каталитическими свойствами в реакции окисления CO не обладает. До температуры 450 °С содержание CO в смеси остается постоянным и только при превышении этой температуры концентрация CO начинает расти, по-видимому, вследствие окисления угля. Выделение же CO_2 в заметных количествах начинается при температуре около 200 °С, что может быть связано с отщеплением поверхностных карбоксильных групп угля, которое увеличивается с ростом температуры.

На окисленном угле КАУ концентрация CO в реакционной смеси начинает уменьшаться при температуре 350 °С, что свидетельствует о протекании каталитической реакции окисления CO на этом угле. При этом выделение CO_2 начинается с 200 °С и затем резко возрастает с увеличением температуры. Это свидетельствует о наложении двух процессов — с одной стороны, окисления угля кислородом реакционной смеси, а с другой — каталитического окисления CO, по-видимому, зольными примесями, которые накапливаются на поверхности угля по мере его выгорания за счет поверхностного окисления.

Катализаторы с нанесенным на окисленные угли палладием, где он присутствует преимущественно в виде комплексов с π-электронной системой углеродной матрицы либо кластеров $(PdCl_2)_n$, малоактивны в реакции окисления CO. Катализатор, в котором палладий нанесен на $КАУ_{ок}$ полностью окисляет CO при температуре 475 °С, в то время как катализатор с использованием в качестве носителя $СКН_{ок}$ практически не проявляет каталитической активности (конверсия CO при температуре 500 °С достигает лишь около 20 %).

При этом концентрация CO_2 намного превышает количество образующегося в результате каталитической реакции, то есть наблюдается процесс горения угля. Слабая каталитическая активность таких образцов обусловлена наличием малого количества восстановленного до металла Pd на неокисленных участках поверхности носителей.

Практически неактивны образцы с нанесенным золотом, поскольку оно представляет собой крупнодисперсные частицы пористой гальванической пленки, полученной по электрохимическому механизму восстановительной сорбции.

Для активации палладия на поверхности окисленных углей было проведено восстановление катализаторов водородом при температуре 250 °С в течение двух часов.

На рис. 1 приведены результаты окисления СО на восстановленных катализаторах. Из этих данных следует, что, во-первых, 100 %-я конверсия монооксида углерода на этих образцах наступает при температурах до 200 °С, то есть в условиях, когда процессами окисления углеродной

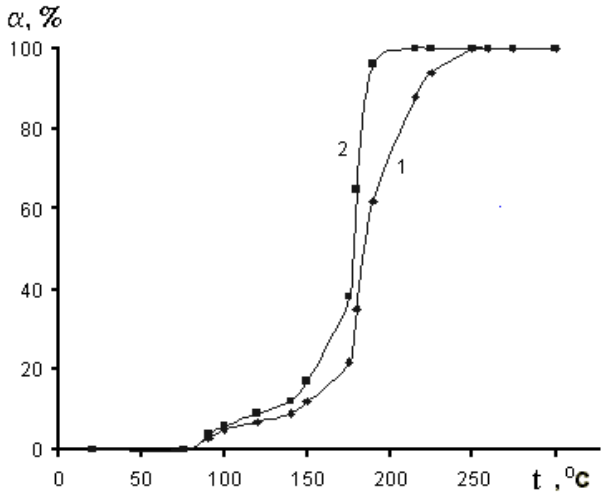


Рис. 1. Зависимости степени превращения (α) СО в CO_2 для окисленных углей с нанесенным Pd после восстановления в токе водорода от температуры: *1* — уголь СКН; *2* — уголь КАУ.

матрицы носителя можно пренебречь; во-вторых, зависимости активности образцов от температуры при ее подъеме фактически совпадают с таковыми при охлаждении образцов, что свидетельствует об отсутствии протекания процесса по гомогенно-гетерогенному механизму; в-третьих, каталитическая активность частиц палладия в восстановленных образцах фактически не зависит от типа используемого носителя, так как температурные зависимости окисления СО на образцах СКН и КАУ практически совпадают. Это свидетельствует о том, что доминирующее значение в этих катализаторах имеет, очевидно, размер кластеров палладия на поверхности носителя.

Формированию мелкодисперсной фазы палладия способствует то, что на окисленных углях сорбция и восстановление ионов $[PdCl_4]^{2-}$ происходит преимущественно на сохранившихся после окисления активных (неокисленных) участках поверхности. Поверхностные кислородсодержащие группы окисленных углей при этом препятствуют укрупнению (коалесценции) частиц восстановленного ультрадисперсного Pd.

В еще большей степени способствует образованию ультрадисперсных частиц восстановленного металла предварительная обработка поверхности активных углей специфически адсорбируемыми ионами (например, Cl^-). В работе [16] показано, что для ионов Cl^-, которые адсорбируются на неокисленных участках поверхности АУ, характерна довольно высокая энергия связи 2*p*-электронов $E_{св}$ (Cl $2p_{3/2}$) = 199.5 эВ. Это означает, по мнению авторов, что значительное число ионных пар $C^+...Cl^-$ на поверхности угля релаксируют к состояниям, в которых велика ковалентность связи хлора с углеродом. При этом атомы хлора создают пространственный частокол, оказывая дополнительные затруднения коалесценции палладия.

Для проверки этого предположения были синтезированы катализаторы, в которых окисленный носитель предварительно обрабатывался раствором HCl, после чего наносили хлоридные комплексы палладия с последующим восстановлением их в токе водорода, что должно было привести к образованию более мелких палладиевых кластеров.

Из приведенных на рис. 2 данных следует, что контакты, предварительно обработанные HCl, более активны, чем изученные ранее катализаторы, причем 100 %-я конверсия монооксида углерода на них достигается при температурах на 50 °С ниже, чем на образцах, синтезированных без использования HCl. Интересно отметить, что и в этом случае активность контактов не зависит от типа используемого носителя.

Исследование каталитической активности проводили для образцов углей, содержащих индивидуальные металлы и их бинарные фазы, которые получали последовательным нанесением Pd, затем

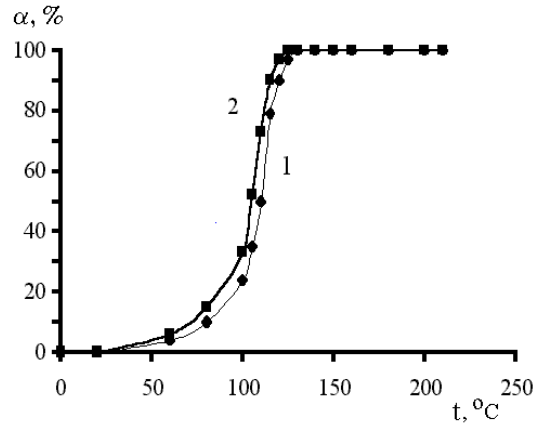


Рис. 2. Зависимости степени превращения (α) CO в CO_2 для окисленных углей с нанесенным Pd, предварительно обработанных HCl и восстановленных в токе водорода, от температуры: *1* — уголь СКН; *2* — уголь КАУ.

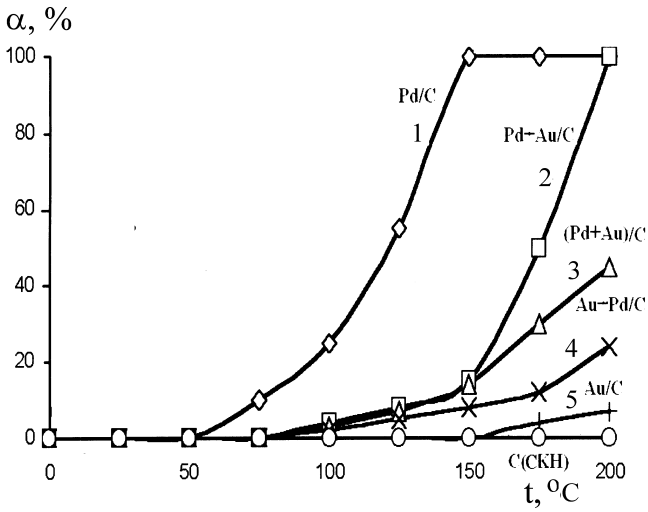


Рис. 3. Зависимости степени превращения (α) CO в CO_2 для нанесенных на активированный СКН катализаторов от температуры (состав газовой смеси: 2.2 % об. CO, 18.5 % об. O_2, и He).

Au (Pd-Au/C) и наоборот (Au-Pd/C). Кроме того, исследовали активность образца, полученного одновременным нанесением обоих металлов (Au+ +Pd/C). Предварительными опытами было установлено, что сами носители неактивны в реакции окисления CO.

На рис. 3 приведены результаты по определению активности катализаторов на основе активированного угля СКН, содержащего нанесенные Pd и Au. При этом использовали рабочую смесь, содержащую 2.2 % об. CO, 18.5 % об. O_2 и He, при объемной скорости потока 3600 $ч^{-1}$. Как видно из представленных данных, наиболее активным является катализатор Pd/СКН, в присутствии которого уже при 150 °C достигается 100 %-я конверсия CO (кривая *1*). Вторым по активности является образец, полученный последовательным нанесением сначала Pd, а затем Au, на котором 100 %-я степень превращения CO достигается при 200 °C (кривая *2*). Значительно хуже работает катализатор, полученный одновременным нанесением металлов (кривая *3*). Еще меньшую активность проявляет образец, полученный последовательным нанесением сначала Au, затем Pd (кривая *4*). Наименее активен образец, содержащий только Au на поверхности СКН (кривая 5).

Для двух наиболее активных образцов на угле СКН были проведены сопоставительные исследования с активностью известного промышленного Pd (0.5 %)/MnO_2 катализатора, а также изучено влияние обработки воздухом и водородом на их активность. Для этого была использована рабочая смесь: 1.0 % об. CO, 20 % об. O_2 и N_2 при объемной скорости потока 7000 $ч^{-1}$. Представленные на рис. 4 данные показывают, что образец Pd/СКН хотя и начинает процесс окисления CO при более высокой температуре, чем Pd/MnO_2, однако 100 %-я конверсия достигается на нем при более низкой температуре. Образец, полученный последовательным нанесением Pd, а затем Au на СКН менее активен и в этих условиях, хотя 100 %-я конверсия на нем достигается практически при той же температуре, что и в случае Pd/MnO_2-катализатора.

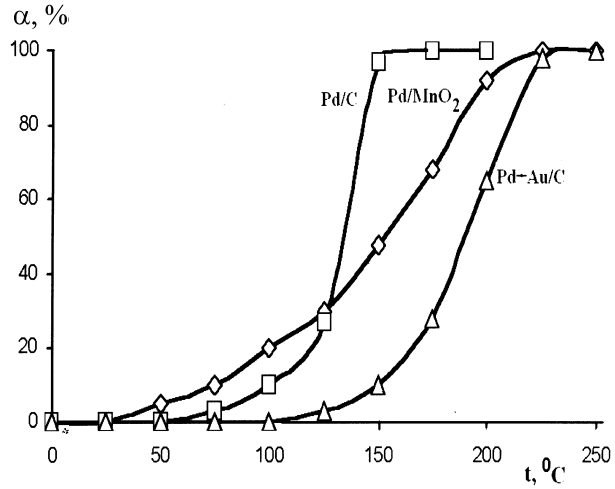


Рис. 4. Зависимости степени превращения (α) CO в CO_2 для нанесенных на активированный СКН и Pd/MnO_2-катализаторов от температуры (состав газовой смеси: 1.0 % об. CO, 20.0 % об. O_2 и N_2).

Важной характеристикой эффективности катализаторов является сохранение ими стабильных свойств после обработки воздухом при повышенной температуре. Приведенные на рис. 5 данные показывают, что образец Pd/СКН дезактивируется при 1 ч обработке его потоком воздуха при 200 °С. При после-

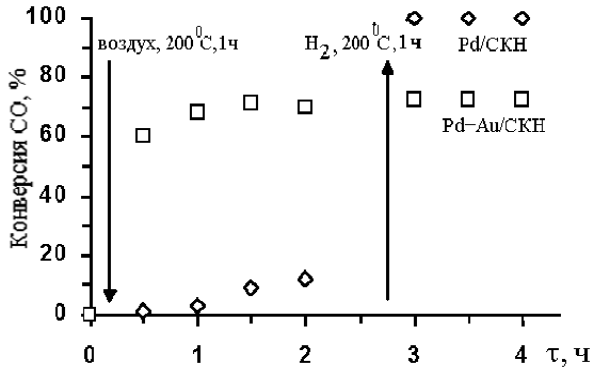


Рис. 5. Влияние обработки воздухом и водородом на каталитическую активность нанесенных на активированный СКН катализаторов.

дующем проведении реакции окисления CO активность его через 2 ч испытаний (200 °С) лишь незначительно растет и достигает 9.2 % конверсии CO. Образец может быть регенерирован путем его обработки в потоке H_2 на протяжении 1 ч. После этого на катализаторе достигается 100 %-я конверсия CO, как при 200, так и при 150 °С. В отличие от этого Pd-Au/СКН после обработки воздухом (200 °С) достаточно быстро восстанавливает свою первоначальную активность, обработка H_2 не оказывает влияние на его показатели. Следовательно, Au в бинарной фазе с палладием предохраняет его от поверхностного окисления кислородом воздуха и способствует сохранению им каталитических свойств.

Каталитическая активность исследуемых образцов в реакции окисления CO объясняется химическим состоянием металлов и их дисперсностью. Сопоставление данных по каталитической активности и химическому состоянию Pd и Au (метод РФЭС) показывает, что наибольшей активностью обладают образцы, где происходит полное восстановление адсорбированных ионов до металлов, то есть на активированных носителях. Катализаторы с нанесенным на окисленные угли палладием, где он присутствует преимущественно в виде π-комплексов Pd(I) с углеродной матрицей и кластеров $(PdCl_2)_n$, малоактивны в реакции окисления CO.

Различия в активности катализаторов, нанесенных на активированный уголь СКН (рис. 3), можно объяснить особенностями восстановления активных фаз на поверхности АУ. Низкая каталитическая активность образца, полученного последовательным нанесением сначала Au, затем Pd (кривая *4*), обусловлена тем, что, как показано в работе [17], восстановление ионов $[AuCl_4]^-$ сопровождается окислением поверхности угля. Таким образом, восстановление ионов $[PdCl_4]^{2-}$ происходит уже на окисленной поверхности, что оказывает влияние на каталитическую активность палладия. В работе [1] проведено исследование влияния природы носителей (окисленных и неокисленных АУ) на каталитическую активность нанесенного металлического Pd в реакции окисления CO. Установлено, что для Pd на поверхности неокисленных носителей характерно образование слабо связанных форм хемосорбированного CO, благоприятных для реакции катализа. С другой стороны, для Pd на поверхности окисленных носителей характерны прочно связанные формы сорбированного CO, что понижает каталитическую активность образцов. Аналогично происходит формирование каталитически активной фазы у образца с нанесением Au и Pd из смеси растворов (кривая *3*), однако, поскольку восстановление ионов $[AuCl_4]^-$ и $[PdCl_4]^{2-}$ происходит одновременно, палладий осаждается на менее окисленной поверхности угля, чем у предыдущего образца.

Иная ситуация имеет место для катализатора с последовательным нанесением сначала Pd, затем Au (рис. 3, кривая *2*). Здесь ионы $[PdCl_4]^{2-}$ восстанавливаются на неокисленной поверхности АУ, а восстановленное золото не пассивирует каталитическую активность палладия. Активность этого образца совпадает с активностью катализатора Pd/СКН с содержанием активной фазы 0.5 % мас.

Анализ данных, приведенных на рис. 5, показывает, что при обработке образца Pd/СКН потоком воздуха при 200 °С происходит дезактивация поверхности катализатора кислородом. В то же время для образца Pd-Au/СКН этого не происходит. Можно предположить, что восстановленное золото при формировании смешанной фазы с Pd блокирует и защищает его поверхность от воздействия атмосферного кислорода. Доказательством этого является то, что обработка H_2 не оказывает влияния на показатели каталитической активности. Таким образом, золото в виде крупных кластеров может служить протектором каталитически активной фазы, например Pd, от воздействия кислорода в реакции окисления CO.

Результаты проведенных исследований позволяют сделать следующие выводы. Сорбция ионов $[AuCl_4]^-$ на активных углях сопровождается не только их восстановлением до металла, но и частичным восстановлением до Au^{1+} и комплексообразованием с π-электронной системой углей. Эта тенденция более выражена у ионов $[PdCl_4]^{2-}$, для которых на окисленных углях π-комплексы Pd^{1+} с углеродной матрицей являются основной формой адсорбированного состояния. Каталитически активной фазой в реакции окисления CO является восстановленный до металла на активированных углях СКН и КАУ палладий, а π-комплексы Pd^{1+} и кластеры $(PdCl_2)_n$ неактивны в этой реакции. Малоактивным является и восстановленное до металла на активных углях золото в виде крупных кластеров. Адсорбция на поверхности окисленных углей специфически адсорбированных ионов (например Cl^-), последующая сорбция ионов $[PdCl_4]^{2-}$ и их восстановление в токе водорода позволяет получить ультрадисперсную фазу металла, проявляющую высокую активность в реакции каталитического окисления CO. Восстановленное до металла золото при формировании бинарной фазы Pd-Au/C может служить протектором каталитически активной составляющей (Pd) от дезактивации атмосферным кислородом и кислородом как реагентом в реакции окисления CO.

РЕЗЮМЕ. Досліджено каталітичну активність одержаних методом відновної сорбції нанесених каталізаторів на основі фаз Pd- і Pd-Au на синтетичному (СКН) та технічному (КАВ) активному вугіллі в реакції окиснення CO. Встановлено, що найвищу активність мають фази відновлених металів на активованому вугіллі. Адсорбовані на окисненому вугіллі π-комплекси металів і кластери $(PdCl_2)_n$ малоактивні в реакції окиснення CO. Відновлення таких зразків воднем, а також адсорбція специфічно адсорбованих іонів Cl^- суттєво підвищує їх активність внаслідок формування на поверхні активного вугілля ультрадисперсних фаз металів.

SUMMARY. The catalytic activity of Pd- and Pd-Au-phases on synthetic (SCN) and technical (SAC) active carbons supported catalysts obtained by reductive sorption method has been investigated in reaction of CO oxidation. It was established, that phases of reduced metals on activated carbons have a most high catalytic activity. π-Complexes of metals and clusters $(PdCl_2)_n$ adsorbed on oxidized carbons have a low activity in reaction of CO oxidation. The reduction of these samples by hydrogen and adsorption of specific chemisorbed ions Cl^- also essentially raise their activity owing to formation of ultradispersion metallic phases on active carbons surface.

1. *Яцимирський В.К., Болдирєва Н.О., Цапюк Г.Г. та ін.* // Вісн. Київ. ун-ту. Хімія. -1998. -№ 36. -С. 11—14.
2. *Зажигалов В.А.* // Экотехнологии и ресурсосбережение. -2002. -№ 2. -С. 64—77.
3. *Shytnikov P.V., Sobyanin V.A., Belyaev V.D. et al.* // Appl. Catal. A: General. -2003. -**239**. -P. 149—156.
4. *Тарасенко Ю.А., Багреев А.А., Стрелко В.В. и др.* // Укр. хим. журн. -1994. -**60**, № 8. -С. 559—564.
5. *Tarasenko Yu., Bagreev A.* // Proc. Int. Conf. "3rd World Congress on Oxidation Catalysis", Sept. 15–17 1997. -San Diego (USA), 1997.
6. *Тарасенко Ю.А., Герасимюк И.П., Лапко В.Ф., Лысенко А.А.* // Катализ и нефтехимия. -2001. -№ 9–10. -С. 72—76.
7. *Тарасенко Ю.А., Болдырева Н.А., Герасимюк И.П. и др.* // Там же. -2003. -№ 11. -С. 51—56.
8. *Тарасенко Ю.А., Лапко В.Ф., Копыл С.А. и др.* // Журн. физ. химии. -2003. -**77**, № 9. -С. 1644—1649.
9. *Bond G.C., Thompson D.T.* // Catal. Rev. and Sci. Eng. -1999. -**41**. -P. 319—388.
10. *Malinowski A., Juszczyk W., Pielaszek J. et al.* // Proc. 12th Int. Congr. "Studies in Surface Science and Catalysis". -Elsevier, Amsterdam. -2000. -**130**. -P. 1991–1996.
11. *Тарковская И.А.* Окисленный уголь. -Киев: Наук. думка, 1981.
12. *Шленская В.И., Бирюков А.А.* // Журн. неорган. химии. -1968. -**11**, № 1. -С. 54—59.
13. *Нефедов В.И.* Рентгеновская спектроскопия химических соединений. -М.: Химия, 1984.
14. *Симонов П.А., Семиколенов В.А., Лихолобов В.А. и др.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. -1988. -№ 12. -С. 2719—2724.
15. *Темкин О.Н., Брук Л.Г.* // Успехи химии. -1983. -**52**, № 2. -С. 206—248.
16. *Симонов П.А., Троицкий С.Ю., Лихолобов В.А.* // Кинетика и катализ. -2000. -**41**, № 2. -С. 281—297.
17. *Tarasenko Yu.A., Bagreev A.A., Reznik G.V., Strelko V.V.* // Papers Int. Conf. "Hydrometallurgy - 94", Sept. 9–12 1994. -Cambridge (England), 1994.

Институт сорбции и проблем эндоэкологии
НАН Украины, Киев

Поступила 11.10.2010

УДК 541.183

С.И. Трофименко, Н.В. Сыч, А.М. Пузий, Н.Н. Цыба

РАЗВИТИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ В ПРОЦЕССЕ ХИМИЧЕСКОГО АКТИВИРОВАНИЯ КИЗИЛОВОЙ КОСТОЧКИ ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ

Химическим активированием кизиловой косточки ортофосфорной кислотой получены образцы высокопористого активированного угля. Исследовано влияние коэффициента пропитки и температуры активирования на пористую структуру угля. Установлены оптимальные параметры процесса активирования, позволяющие получать активированные угли с максимально развитой пористой структурой. Исследована осветляющая способность полученных углей по отношению к метиленовому голубому.

ВВЕДЕНИЕ. Лигноцеллюлозные отходы широко используются для получения сорбционных материалов. Эти отходы, как правило, образуются в больших количествах и являются легко возобновляемым сырьем. В этом аспекте особенно интересны фруктовые косточки и скорлупа орехов [1—5], получаемые в качестве побочных материалов в процессах переработки пищевой продукции. Их использование в качестве вторичного сырья делает весомый вклад в стратегию минимизации отходов и улучшения состояния окружающей среды. Среди множества прекурсоров лигноцеллюлозного происхождения привлекает внимание кизиловая косточка, образующаяся при переработке ягод кизила. Основным источником этого сырья в Украине являются естественные запасы кизила.

Процесс переработки кизила предполагает образование большого количества косточки, пригодной для получения сорбционных материалов.

В работах [7, 8] авторами уже была показана эффективность переработки кизиловой косточки путем проведения карбонизации с последующим активированием паром, в результате которого были получены высокопористые сорбционные материалы с удельной поверхностью по БЭТ, достигающей 1600 $м^2/г$.

Во многих работах, посвященных переработке лигноцеллюлозных отходов [9—12], описывается использование химического активирования, позволяющего повысить однородность углей, понизить температуру процесса и сделать технологию переработки энергосберегающей. Среди множества химических активаторов ортофосфорная кислота является одним из эффективных реагентов, позволяющих получать активные угли с регулируемой пористой структурой.

Цель настоящей работы — получение высокопористых активированных углей из косточки кизила путем химического активирования ортофосфорной кислотой, исследование характеристик пористой структуры, определение сорбционных свойств по отношению к метиленовому голубому.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Для проведения исследований косточки кизила измельчали, отбирали фракцию 0.5—2.0 мм и высушивали при температуре 100 ^oC. Затем материал пропитывали ортофосфорной кислотой до коэффициентов пропитки (X_p): 0.50, 0.75, 1.0 и 1.25. Импрегнированные образцы нагревали в токе аргона при температурах 400, 450 и 500 ^oC в течение 60 мин. Полученные образцы промывали дистиллированной водой до достижения нейтрального pH и высушивали в течение 6—7 ч при температуре 120—130 ^oC.

Развитие пористой структуры полученных адсорбентов предварительно оценивали по адсорбции паров бензола эксикаторным методом. Для получения детальной информации о пористой структуре синтезированных углей исследовали адсорбцию азота при температуре 77 K, используя газоадсорбционный анализатор NOVA 2200 (Quantachrome, USA). Перед проведением измерений образцы выдерживали в вакууме $1 \cdot 10^{-4}$ Торр при температуре 180 ^oC в течение 16—20 ч.

Удельную поверхность рассчитывали методом БЭТ ($S_{БЭТ}$). Распределение объема пор по размерам рассчитывали при помощи NLDFT метода. Суммарный объем пор (V_Σ) оценивали по объему жидкого азота, адсорбированного при относительном давлении $P/P^0 = 0.99$. Объем мезопор ($V_{ме}$) рассчитывали как разницу между суммарным объемом пор и объемом микропор ($V_{ми}$).

Развиваемая в процессе активирования пористость, выраженная объемом сорбционных пор по

© С.И. Трофименко, Н.В. Сыч, А.М. Пузий, Н.Н. Цыба , 2011

бензолу (V_S), выход продукта (Y) и насыпная плотность ($D_{нас}$) полученных углей представлены в табл. 1. В серии экспериментов, проводимых при различных температурах и одинаковом коэффициенте пропитки, насыпная плотность конечного продукта практически одинакова и составляет 0.36—0.37 г/см^3. При этом максимальный объем пор по бензолу (0.77 см^3/г) достигается при температуре 400 °С. При дальнейшем увеличении температуры происходит падение объема пор до величины 0.64 см^3/г. Выход конечного продукта достаточно высокий и колеблется в пределах от 47 до 46 %, что соответствует общепринятому выходу при получении углей из косточкового сырья.

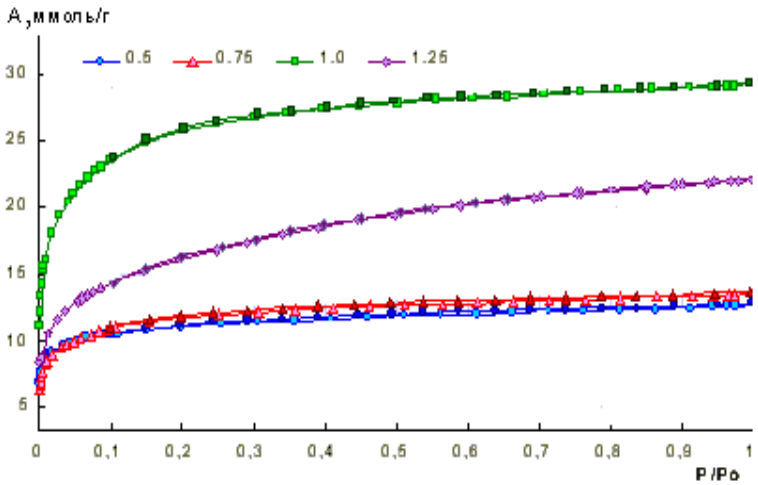


Рис. 1. Изотермы сорбции—десорбции азота (77 К) образцами активированных углей из кизиловой косточки ($\tau_{акт}$=60 мин, $t_{акт}$=400 °С).

Дальнейшие исследования проводили при температуре 400 °С, изменяя коэффициент пропитки. При малых коэффициентах пропитки (X_p = 0.5—0.75) насыпная плотность составляет 0.44—0.45 г/см^3. Объем сорбционных пор незначительный — 0.44 см^3/г. При повышении коэффициента пропитки до 1.0—1.25 г/см^3 насыпная плотность существенно снижается до 0.36 г/см^3. Выход готового продукта остается практически одинаковым — 46 %. Объем сорбционных пор резко возрастает пропорционально увеличению количества ортофосфорной кислоты. При X_p = 0.5 V_S = 0.33, а при X_p = 1.25 составляет 0.80 см^3/г. Таким образом, оптимальной для проведения эффективного химического активирования является температура 400 °С и коэффициенты пропитки X_p 1.0 и 1.25, соответствующие получению активированных углей с максимальными объемами сорбционных пор по бензолу (0.77—0.80 см^3/г).

Т а б л и ц а 1

Развитие объема сорбционных пор по бензолу и выход продукта в процессе химического активирования кизиловой косточки ($\tau_{акт}$ = 1 ч)

T, °С	X_p	$D_{нас}$, г/см^3	V_S, см^3/г	Выход, %
400	1.0	0.36	0.77	46
450	1.0	0.37	0.66	48
500	1.0	0.36	0.64	47
400	0.5	0.44	0.33	47
400	0.75	0.45	0.44	46
400	1.25	0.36	0.80	45

На рис. 1 представлены изотермы адсорбции азота активированными углями, полученными из кизиловой косточки с разной степенью пропитки H_3PO_4 при температуре 400 °С. Согласно классификации ЮПАК [13], изотермы, полученные при коэффициентах пропитки X_p=0.5 и 0.75, относятся к I типу, который характерен для преимущественно микропористых адсорбентов. Изотермы адсорбции, соответствующие коэффициентам пропитки X_p 1.0 и 1.25 занимает промежуточное место между изотермами I и II типа. Первоначальный отрезок изотерм соответствует типу I и характеризуется наличием микропор. При более высоких значениях P/P^0 (свыше 0.2) наблюдается увеличение количества адсорбируемого азота, что характерно для изотерм II типа, представляющих неограниченную монослойно-многослойную адсорбцию. При увеличении коэффициента пропитки до X_p=1.25 происходит утончение стенок между порами, за счет чего микропоры укрупняются и сливаются с образованием мезопор. В свою очередь мезопоры также укрупняются с образованием макропор, не способных поглощать молекулы азота. В результате таких превращений удельная поверхность по БЭТ резко падает (табл. 2).

В табл. 2 представлены характеристики пористой структуры активных углей, полученных при температуре 400 °С с различными коэффициентами пропитки. Импрегнирование исходного сырья до коэффициента пропитки X_p=0.5—0.75, приводит к получению активных углей с доста-

Таблица 2

Характеристика пористой структуры активированных углей из кизиловой косточки ($t_{акт}$ = 400 °C, $\tau_{акт}$ = 1 ч)

X_p	$S_{БЕТ}$, м^2/г	V_Σ	$V_{ми}$	$V_{ме}$	$V_{ми}/V_\Sigma$, %
		см^3/г			
0.50	933	0.44	0.34	0.346	77
0.75	979	0.47	0.38	0.315	81
1.00	2169	1.00	0.80	0.667	80
1.25	1319	0.77	0.32	0.371	42

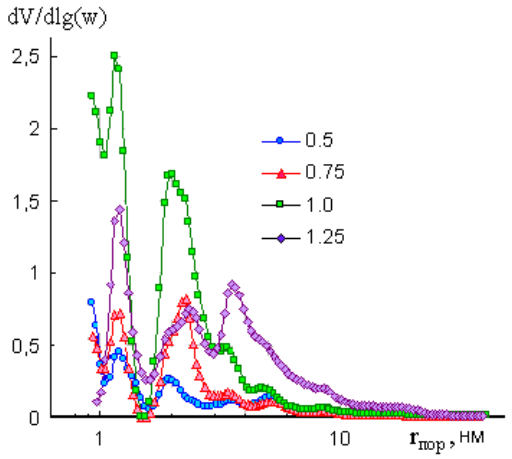


Рис. 2. Распределение объема пор по размерам для образцов активированных углей из кизиловой косточки ($\tau_{акт}$=60 мин, $t_{акт}$=400 °C).

точно высокой удельной поверхностью (930—980 м^2/г). При увеличении коэффициента пропитки до X_p=1.0 удельная поверхность по БЭТ резко возрастает и достигает 2170 м^2/г, объем микропор при этом составляет 0.8 см^3/г. При дальнейшем увеличении коэффициента пропитки до 1.25 удельная поверхность по БЭТ падает до 1300 м^2/г, резко снижается объем микропор (0.32 см^3/г) и увеличивается объем мезо- и макропор.

На рис. 2 представлены кривые распределения объемов пор по размерам согласно модели, описывающей щелеобразно-цилиндрические поры (NLDFT). Кривые характеризуются наличием двух максимумов с эффективными радиусами 1.17—1.22 и 2.0—2.44 нм. Из анализа представленных кривых видно, что в этой области радиусов пор с увеличением коэффициента пропитки от 0.5 до 1.0 объем пор возрастает, а при дальнейшем увеличении X_p до 1.25 происходит достаточно резкое падение этого показателя. Анализируя область 3—10 нм, можно видеть, что для углей с коэффициентами пропитки 0.5—0.75 пористая структура развита незначительно. При увеличении коэффициента пропитки до 1.0—1.25 наблюдается резкое увеличение объемов пор с размером 3.7 нм. Это свидетельствует о развитии мезопор при использовании коэффициента пропитки 1.0—1.25.

Таким образом, подбор соотношения H_3PO_4/прекурсор является важным фактором управления пористостью, позволяющим получать активные угли с желаемой пористой структурой. Оптимальными условиями получения активных углей с развитой микропористостью является температура 400 °C, коэффициент пропитки X_p=1.00. Для получения углей с преимущественным развитием мезо- и макропор необходимо использовать коэффициент пропитки 1.25.

Проведенные сорбционные исследования по осветлению раствора метиленового голубого (МГ) хорошо согласуются с данными, характеризующими пористую структуру. Поскольку получаемые при химическом активировании угли являются преимущественно микропористыми, как правило, не удается достичь высоких показателей сорбционной активности по МГ (рис. 3). Изотерма адсорбции образца, полученного при минимальном коэффициенте пропитки X_p=0.5, характеризуется незначительным подъемом в области низких равновесных концентраций. В области концентраций 500—1400 мг/л наблюдается тенденция к насыщению.

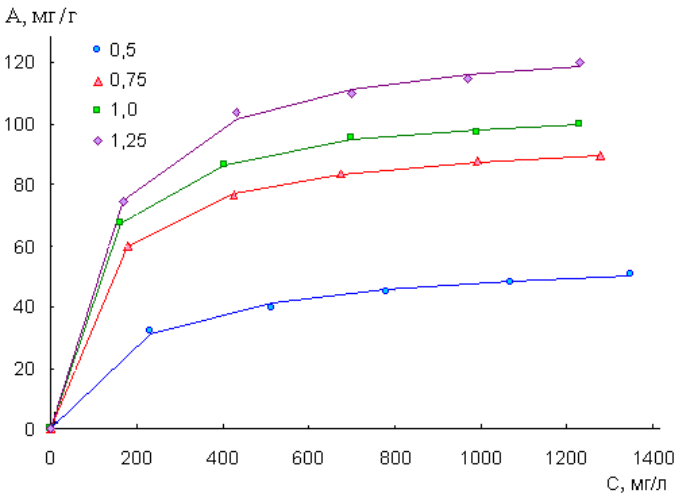


Рис. 3. Изотермы сорбции метиленового голубого образцами активированных углей, полученных при разных коэффициентах пропитки.

Таблица 3

Параметры изотерм Лэнгмюра, рассчитанные для различных коэффициентов пропитки

X_p	Константы изотерм Лэнгмюра		
	a_0, мг/г	K	R^2
0.5	57.1	0.005	0.996
0.75	97.6	0.0089	0.999
1.0	107.7	0.0103	0.999
1.25	131.3	0.0079	0.999

Достигаемые значения сорбционной емкости составляют лишь 35—40 мг/г. При максимальном коэффициенте пропитки X_p=1.25 сорбционная емкость в области высоких равновесных концентраций достигает 120 мг/г. Этот показатель уже сопоставим с сорбционной активностью высокопористых промышленных углей [14].

Полученные изотермы адсорбции МГ были рассчитаны при помощи уравнения Ленгмюра:

$$a = a_0 \cdot KC_{\text{равн}} / (1 + KC_{\text{равн}}),$$

где $C_{\text{равн}}$ — равновесная концентрация, мг/л; a_0 — величина максимальной адсорбции, мг/г; K — константа.

В табл. 3 представлены величины предельной адсорбции, коэффициентов уравнения Лэнгмюра и коэффициентов корреляции для углей с различными коэффициентами пропитки. Коэффициенты корреляции очень высоки для всех исследуемых образцов, что говорит о соответствии модели Лэнгмюра экспериментальным данным. Как видно, с увеличением коэффициента пропитки максимальная адсорбция постепенно увеличивается и достигает значения 131 мг/г для образца с X_p=1.25. Увеличение максимальной адсорбции при возрастании коэффициента пропитки хорошо согласуется с соответствующим изменением объема мезопор, что свидетельствует о том, что МГ преимущественно адсорбируется в мезопорах.

Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать вывод о перспективности дальнейшей работы в области переработки кизиловой косточки в высокопористые угли. Такая переработка, с одной стороны, органично решает проблему утилизации отходов сельскохозяйственной продукции, с другой — служит прекурсором для получения активированного угля, который, в свою очередь, может использоваться для улучшения экологической ситуации.

РЕЗЮМЕ. Хімічною активацією кизилової кісточки ортофосфорною кислотою отримано зразки високопористого активованого вугілля. Досліджено вплив коефіцієнта просочування та температури активації на пористу структуру вугілля. Встановлено, що оптимальними параметрами процесу активації є температура 400 °С та коефіцієнти просочування X_p 1.0—1.25, що дозволяє отримувати активоване вугілля з максимально високими характеристиками поруватої структури. Досліджено знебарвлюючу здатність по відношенню до метиленового блакитного.

SUMMARY. High porous active carbons have been obtained by phosphoric acid activation of dogwood stone. The influence of impregnation ratio and activation temperature on porous structure has been investigated. It was established that optimal temperature of activation is 400 °C and impregnation coefficient X_p 1.0—1.25, that allow to obtain active carbons with maximal characteristics of porous structure. Decolorizing capacity concerning methylene blue has been investigated.

1. *Zhonghua Hu, Huimin Guo, M.P. Srinivasan, Ni Yaming.* // Separ. and Purif. Technol. -2003. -**31**. -P. 47—52.
2. *Joao M. Valente Nabais, Pedro Nunes, Peter J.M. Carrott et al.* // Fuel Proc. Techn. -2008. -**89**. -P. 262—268.
3. *Joao Valente Nabais, Peter Carrott, M.M.L. Ribeiro Carrott et al.* // Biores. Technol. -2008. -**99**. -P. 7224—7231.
4. *Kermit Wilson, Hong Yang, Chung W. Seo, Wayne E. Marshall.* // Ibid. -2006. -**97**. -P. 2266—2270.
5. *Namasivayam C., Sangeetha D.* // J. Hazard. Mater. -2006. -**135**. -P. 449—452.
6. http://www.kizil.com.ua/kizil_ukr.html
7. *Сыч Н.В.* // Экотехнологии и ресурсосбережение. -2008. -№ 3. -С. 54—57.
8. *Puziy A.M., Strelko V.V., Chubar N.I., Tsyba N.N.* // Proc. ISSHAC-7, Poland, Kazimierz Dolny. -2009. -P. 63—65.
9. *Puziy A.M., .Poddubnaya O.I, Martinez-Alonso A. et al.* // Carbon. -2005. -**43**, № 14. -P. 2857—2868.
10. *Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Martнnez-Alonso A. et al.* //. Carbon. -2007. - **45**, № 10. -P. 1941—1950.
11. *Budinova T, Ekinci E, Yardim F. et al.* // Fuel Proces. Technol. -2006. -**87**, № 10. -P. 899—905.
12. *Girgis BS, El-Hendawy AA.* // Micropor. Mesopor. Mater. -2002. -**52**, №.2. -P. 105—117.
13. *Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W. et al.* // Pure and Appl. Chem. -1985. -**51**, № 4. -P. 603—619.
14. *Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н.* Активные угли России. -М.: Металлургия, 2000.

Институт сорбции и проблем эндоэкологии
НАН Украины, Киев

Поступила 13.08.2010

УДК 541.135

Э.А. Стезерянский, И.А. Гурьянова-Доскоч, А.А. Омельчук

ВНЕШНЕСФЕРНАЯ АССОЦИАЦИЯ ТИОСУЛЬФАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ СЕРЕБРА С КАТИОНАМИ НАТРИЯ В КАРБАМИДНЫХ РАСТВОРАХ

Образование внешнесферного ассоциата тиосульфатного комплекса серебра с катионом натрия в карбамидных растворах изучено методом вольтамперометрии (вращающийся дисковый электрод). Растворы содержали 1 ммоль·л$^{-1}$ $AgClO_4$, 25 ммоль·л$^{-1}$ $Na_2S_2O_3$, 1 моль·л$^{-1}$ карбамида и разное количество перхлората натрия (C_{Na^+} 0.05—1.00 моль·л$^{-1}$). Карбамид введен для изменения структуры водного раствора и сольватации ионов. Определены величины константы устойчивости внешнесферного ассоциата $NaAg(S_2O_3)_2^{2-}$ в карбамидном растворе (K = 25.0 ± 2.4) и констант скоростей его образования (k_1 = 102 с$^{-1}$) и распада (k_2 = 0.25 с$^{-1}$).

ВВЕДЕНИЕ. Расширяющееся применение тиосульфатных солей в качестве нетоксичного комплексообразующего компонента выщелачивающих растворов в гидрометаллургии серебра и золота [1], рациональная утилизация отработанных фотографических фиксажных растворов [2] обусловливают интерес к изучению закономерностей электродных процессов в тиосульфатных растворах.

Электрохимическое восстановление тиосульфатных комплексов серебра при соотношении Ag : $S_2O_3^{2-}$ 1 : 25, где в объеме раствора доминирует комплекс $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$, изучено в работах [3, 4]. Установлено, что реакции переноса электрона предшествует химическая реакция, скорость которой, как и скорость электрохимической стадии, зависит от концентрации катионов натрия, введенных в раствор в качестве катионов фонового электролита. Эти экспериментальные зависимости объяснены нами [4] образованием в растворе электрохимически активного внешнесферного ассоциата $NaAg(S_2O_3)_2^{2-}$:

$$Ag(S_2O_3)_2^{3-} + Na^+ \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} NaAg(S_2O_3)_2^{2-}; \quad (1)$$

$$NaAg(S_2O_3)_2^{2-} + e \longrightarrow Ag + 2S_2O_3^{2-} + Na^+ . \quad (2)$$

Образование внешнесферных комплексных соединений — распространенное явление. Большинство внутрисферных комплексов в зависимости от состава окружающей среды формируют внешнесферные ассоциаты с ионами [5, 6]. Энергия образования внешнесферных комплексов значитель но меньше, чем внутрисферных, и характеризуется величинами ступенчатых констант устойчивости K_n = 0.1—50. Такие значения K свидетельствуют о меньшем энергетическом взаимодействии между ионами при внешнесферной ассоциации и поэтому сольватация ионов и структура раствора оказывают на внешнесферное комплексообразование значительно большее влияние, чем на внутрисферное. Следовательно, оказывая влияние на ион-дипольное взаимодействие путем изменения сольватации ионов и структуры раствора, можно воздействовать на внешнесферное комплексообразование. Изменение сольватации ионов в водном растворе возможно введением органических соединений, например, растворителя с высокой сольватирующей способностью диметилформамида (ДМФА). Внешнесферная ассоциация тиосульфатных комплексов серебра с катионами натрия в присутствии ДМФА изучена в работе [4].

Другим соединением из класса амидов, влияющим на ион-дипольное взаимодействие в водных растворах, является карбамид. Карбамид разрушает структуру воды и изменяет сольватацию ионов [7, 8].

Цель работы — определение константы устойчивости внешнесферного ассоциата $NaAg(S_2O_3)_2^{2-}$ в карбамидных растворах методом вольтамперометрии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Рабочие растворы содержали 1 ммоль·л$^{-1}$ $AgClO_4$, 25 ммоль·л$^{-1}$ $Na_2S_2O_3$ (соотношение Ag : S_2O_3 1:25), 1 моль·л$^{-1}$ карбамида и разное количество перхлората натрия $NaClO_4$. Аналитическая концентрация ионов Na^+ составляла 0.05—1.00 моль·л$^{-1}$. Необходимое значение кислотности растворов (pH 9.5 ± 0.3) создавали добавлением гидроксида натрия. Элект-

© Э.А. Стезерянский, И.А. Гурьянова-Доскоч, А.А. Омельчук , 2011

ролиты были приготовлены из реактивов квалификации ч.д.а. и бидистиллированной воды.

Вольт-амперометрические исследования проводили методом вращающегося дискового серебряного электрода с использованием потенциостата IPC-pro M и электрохимического датчика Модуль ЕМ-04 (НТФ Вольта, РФ). Управление потенциостатом и первичную обработку данных осуществляли с помощью персонального компьютера, программа IPC2000.

Равновесную концентрацию ионов натрия Na^+ измеряли иономером И-160 МИ и натрий-селективным электродом ЭЛИС-112Na (Измерительная техника ИТ, РФ). Перед измерениями ион-селективный электрод выдерживали в 0.01 моль·л$^{-1}$ растворе NaCl в течение 1 сут.

Диаметр серебряного дискового электрода составлял 3 мм. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновую проволоку. Электрод сравнения — хлоридсеребряный, с насыщенным раствором NaCl (E = 0.197 В относительно нормального водородного электрода). Все потенциалы приведены в шкале этого электрода. Скорость развертки потенциала при получении поляризационных кривых 5 мВ·с$^{-1}$. Измерения проводили в стеклянной термостатируемой ячейке при температуре 25 ± 0.5 ^{o}C.

Перед съемкой поляризационных кривых рабочий электрод полировали порошком оксида алюминия с размером частиц 1 мкм. Перед каждым измерением поверхность электрода протирали влажной пастой гидроксида кальция с последующей промывкой дистиллированной водой. До измерений из растворов удаляли кислород продувкой аргона в течение 20 мин.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Внешнесферное комплексообразование тиосульфатных комплексов серебра с катионами натрия в карбамидных растворах и кинетику образования ассоциатов изучали вольт-амперометрическим методом. Поляризационные кривые восстановления тиосульфатных комплексов серебра из растворов, содержащих карбамид, приведены на рис. 1. Величину предельного тока $i_{пр}$ определяли при потенциале минимума зависимости $f(E) = di/dE$. Зависимости предельных токов восстановления комплексов серебра от скорости вращения электрода $\omega^{0.5}$ (рис. 2) линейны и не проходят через начало координат. Это свидетельствует о кинетических или адсорбционных осложнениях электродного процесса. На рис. 3 предельные токи восстановления представ-

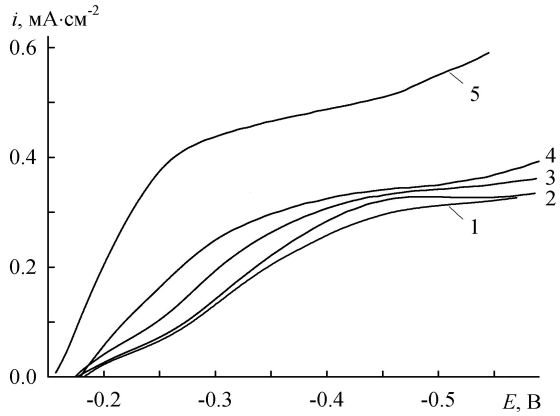


Рис. 1. Поляризационные кривые восстановления комплексов серебра на вращающемся дисковом электроде в растворах, содержащих 1 ммоль·л$^{-1}$ $AgClO_4$, 25 ммоль·л$^{-1}$ $Na_2S_2O_3$, 1 моль·л$^{-1}$ карбамида и разное количество $NaClO_4$, моль·л$^{-1}$: *1* — 0.0507; *2* — 0.0693; *3* — 0.0923; *4* — 0.124; *5* — 1.0007. v = 5 мВ·с$^{-1}$. Скорость вращения 1000 об·мин$^{-1}$.

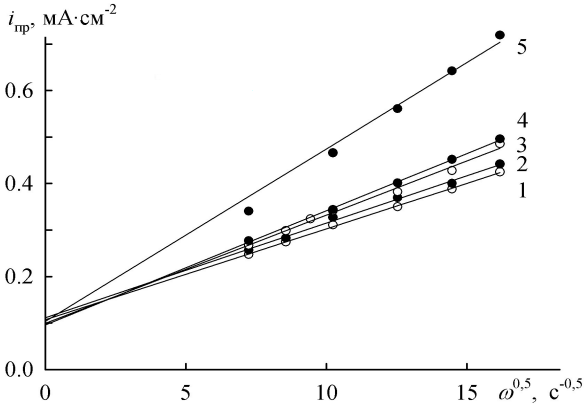


Рис. 2. Зависимости предельных токов $i_{пр}$ от $\omega^{0.5}$. Обозначение растворов, как на рис. 1.

лены в координатах для предшествующей химической реакции $i_{пр}\omega^{-0.5} - i_{пр}$ [9, 10]. Для электродного процесса с предшествующей химической реакцией, протекающей на вращающемся дисковом электроде, зависимость величины $i_{пр}\omega^{-0.5}$ от плотности тока $i_{пр}$ линейна и для реакции (1) описывается уравнением [10]:

$$\frac{i_{пр}}{\omega^{1/2}} = \frac{i_g}{\omega^{1/2}} - \frac{0.62(Dv)^{1/6}\, i_{пр}}{K[\mathrm{Na}]\,(k_1[\mathrm{Na}] + k_2)^{1/2}}, \qquad (3)$$

здесь $i_{пр}$ — плотность предельного тока; i_g — гипотетическая плотность предельного тока восстановления $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$; k_1 и k_2 — константы скорости прямой и обратной химической реакции, K

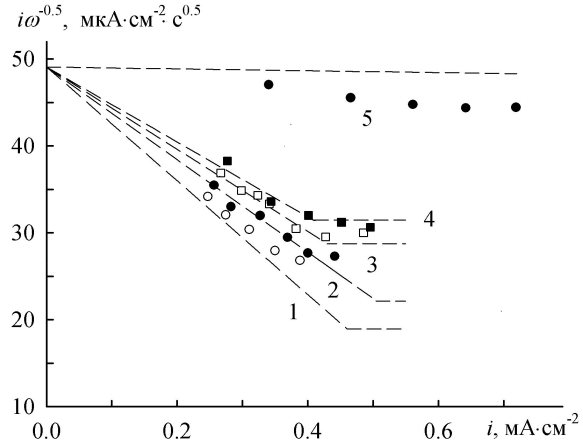


Рис. 3. Экспериментальные (точки) и расчетные (пунктир) зависимости $i_{пр}\omega^{-0.5}$ от плотности предельного тока $i_{пр}$. Обозначение растворов, как на рис. 1.

— константа устойчивости внешнесферного ассоциата $NaAg(S_2O_3)_2^{2-}$; D — коэффициент диффузии $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$; ν — кинематическая вязкость раствора; [Na] — равновесная концентрация ионов натрия.

Зависимости $i_{пр}\omega^{-0.5}$—$i_{пр}$ линейны и при экстраполяции на нулевое значение тока отсекают отрезок, равный $i_g\omega^{-0.5}$, который пропорционален общей концентрации тиосульфатных комплексов серебра. Наклоны этих зависимостей связаны с величинами K, k_1 и k_2 (уравнение (3)) и определяются концентрацией ионов Na^+. В растворах, содержащих 0.092 и 0.124 моль·л$^{-1}$ ионов Na^+, достигаются постоянные величины $i_п\omega^{-0.5}$, которые не зависят от плотности предельного тока (рис. 3, кривые *3*, *4*). На основании этих значений и величины $i_g\omega^{-0.5}$ по уравнению [4]:

$$K = \frac{1}{(i_g\omega^{-0.5}/i_п\omega^{-0.5} - 1)[Na]} \qquad (4)$$

определена константа устойчивости внешнесферного ассоциата $NaAg(S_2O_3)_2^{2-}$. Значения K, определенные при концентрации ионов натрия 0.092 и 0.124 моль·л$^{-1}$ (таблица), были усреднены: K = = 25.0 ± 2.4. Константы скорости прямой k_1 и обратной k_2 химической реакции образования $NaAg(S_2O_3)_2^{2-}$ рассчитаны на основании значений наклонов

$$\frac{\partial(i_{пр}\omega^{-0.5})}{\partial i_{пр}} = \frac{0.62(D\nu)^{1/2}}{K[Na](k_1[Na] + k_2)^{1/2}}$$

(уравнение (3)) с использованием коэффициентов диффузии и кинематической вязкости 1 моль·л$^{-1}$ раствора карбамида ν = 0.0096 см^2·с$^{-1}$ [11]. Значения констант скоростей отличаются и зависят от концентрации катионов натрия (таблица). Для C_{Na} 0.092 и 0.123 моль·л$^{-1}$ значения k_1 и k_2 близки и после усреднения составляют k_1=102 с$^{-1}$ и k_2= =0.25 с$^{-1}$. Зависимости $i_{пр}\omega^{-0.5}$—$i_{пр}$, рассчитанные по уравнениям (3), (4) и полученным значениям K, k_1, k_2, приведены на рис. 3 (пунктир). Для концентраций C_{Na} 0.069—0.123 моль·л$^{-1}$ наблюдается удовлетворительное совпадение экспериментальных и расчетных данных. Для низкой (0.051 моль·л$^{-1}$) и высокой (1.001 моль·л$^{-1}$) концентраций ионов натрия расчетные значения не совпадают с экспериментальными. Вероятно, это связано с разной ионной силой растворов.

Таким образом, образование внешнесферного ассоциата тиосульфатного комплекса серебра с катионом натрия в карбамидных растворах изучено методом вольтамперометрии на вращающемся дисковом электроде. Константа устойчивости внешнесферного комплекса $NaAg(S_2O_3)_2^{2-}$ равна 25.0 ± 2.4. Значения констант скоростей его образования k_1 и распада k_2 составляют 102 и 0.25 с$^{-1}$ соответственно. Приведенные значения K являются оценочными, поскольку были получены в растворах с разной ионной силой из величин предельных токов.

Кинетические параметры электрохимического восстановления тиосульфатных комплексов серебра из карбамидных растворов с разным содержанием катионов натрия, коэффициенты диффузии D, константа устойчивости K, константы скоростей образования k_1 и распада k_2 внешнесферного ассоциата $NaAg(S_2O_3)_2^{2-}$

C_{Na}	$[Na]^+$	$D\cdot10^6$,	$\frac{\partial(i_{пр}\omega^{-0.5})}{\partial i_{пр}}\cdot10^2$	$\frac{i_g\omega^{-0.5}}{i_п\omega^{-0.5}}$	K,	k_1	k_2
моль·л$^{-1}$		см^2·с$^{-1}$			моль$^{-1}$	с$^{-1}$	
0.051	0.025	6.0	–6.06	—	—	—	—
0.069	0.033	6.1	–5.33	—	—	—	—
0.092	0.057	6.3	–4.73	1.66	26.67	126	0.29
0.124	0.072	6.9	–4.31	1.60	23.25	78	0.22
1.001	0.904	7.6	–0.70	—	—	—	—
				Среднее	25.0± 2.4	102	0.25

РЕЗЮМЕ. Утворення зовнішньосферного асоціату тіосульфатного комплексу срібла з катіоном натрію в карбамідних розчинах вивчено методом вольтамперометрії (обертовий дисковий електрод). Розчини містили 1 ммоль·л$^{-1}$ $AgClO_4$, 25 ммоль·л$^{-1}$ $Na_2S_2O_3$, 1 моль·л$^{-1}$ карбаміду та різну кількість перхлорату натрію (C_{Na^+} 0.05—1.00 моль·л$^{-1}$). Карбамід уведений для зміни структури водного розчину і сольватації іонів. Визначено величини константи стійкості зовнішньосферного асоціату $NaAg(S_2O_3)_2^{2-}$ у карбамідному розчині (K = 25.0 ± 2.4) і констант швидкостей його утворення (k_1 = 102 с$^{-1}$) і розпаду (k_2 = 0.25 с$^{-1}$).

SUMMARY. The formation of outer-sphere associate of silver thiosulfate complex with sodium cation in carbamide solutions has been studied by the voltammetric method (rotationg disk electrode). The solutions contained 1 mmol·L^{-1} $AgClO^4$, 25 mmol·L^{-1} $Na_2S_2O_3$, 1 mol·L^{-1} carbamide and different amounts of sodium perchlorate (C_{Na^+} 0.05—1.00 mol·L^{-1}). Carbamide was added to change the structure of aqueous solution and to solvate ions. Stability constant values of the outer-sphere associate $NaAg(S_2O_3)_2^{2-}$ in a carbamide solution (K = 25.0 ± 2.4) and rate constant values of its formation (k_1 = 102 s^{-1}) and decomposition (k_2 = 0.25 s^{-1}) have been determined.

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

Поступила 22.09.2010

1. *Senanayake G.* // Gold Bulletin. -2005. -**38**, № 4. -P. 170—179.
2. *Ситтиг М.* Извлечение металлов и неорганических соединений из отходов. -М.: Металлургия, 1985.
3. *Vandeputte S., Hubin A., Vereecken J.* // Electrochim. Acta. -1997. -**42**, № 23–24. -P. 3429—3441.
4. *Стезерянский Э.А., Гурьянова-Доскоч И.А., Омельчук А.А.* // Укр. хим. журн. -2010. -**76**, № 1. -С. 34—38.
5. *Бек М.* Химия равновесий реакций комплексообразования. -М.: Мир, 1973.
6. *Миронов В.Е., Исаев И.Д.* Введение в химию внешнесферных комплексных соединений металлов в растворах. -Красноярск: Изд-во Краснояр. ун-та, 1986.
7. *Вандышев В.И.* // Журн. физ. химии. -2008. -**82**, № 6. -С. 1089—1092.
8. *Королев В.П.* // Журн. структур. химии. -2008. -**49**, № 4. -С. 688—695.
9. *Плесков Ю.В.. Филиновский В.Ю.* Вращающийся дисковый электрод. -М.: Наука, 1972.
10. *Галюс З.* Теоретические основы электрохимического анализа. -М.: Мир, 1974.
11. *Справочник* азотчика / Под ред. Н.М. Жаворонкова. -М.: Химия. 1986.

УДК 541.138.2

С.В. Бык, В.С. Кублановский

ФАЗОВЫЕ ОБРАЗОВАНИЯ ПРИ АНОДНОМ РАСТВОРЕНИИ СЕРЕБРА В ДИЦИАНОАРГЕНТАТНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

На основании рентгеновских фотоэлектронных спектров поверхностей образцов серебряных покрытий подтверждено образование тонкого слоя оксидной фазы Ag_2O в растворе $K[Ag(CN)_2]$ и в электролите на его основе. На поверхности серебра, при его анодной поляризации в электролите, выявлено присутствие соединения AgCN. Рассмотрена модель процесса окисления, происходящего на поверхности серебра, что позволило подобрать KNO_3 как вещество, способствующее ускорению процесса анодного растворения.

Проблема пассивации анодов в малотоксичных цианоаргентатных электролитах без свободного цианид-иона является одной из основных на пути широкого использования новых электролитов, в том числе и разработанного ранее боратно-фосфатно-карбонатного (БФК) электролита. Стабилизация электролита на основе дицианоаргентата калия $K[Ag(CN)_2]$ буферными добавками позволяет получать из этого электролита хорошие функциональные покрытия. Решение проблемы пассивации анодов облегчает контроль состава электролита и параметров электролиза [1, 2]. В работах [3—5] нами были рассмотрены кинетика, механизмы растворения серебра в БФК-электролите при различных условиях. Для обоснования и подтверждения полученных ранее результатов необходимо знать фазовый состав поверхностных образований, чтобы можно было легко подобрать дополнительные компоненты электролита, которые бы способствовали растворению серебряного анода.

© С.В. Бык, В.С. Кублановский , 2011

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Рентгеновские фотоэлектронные спектры регистрировали с помощью электронного спектрометра ЕС-2401. Образцы получали осаждением электролитического серебра на медное основание размером 1x1 см из БФК-электролита толщиной 5—7 мкм. Затем их подвергали анодной поляризации при различных условиях. В качестве источника возбуждения использовали излучение MgK_α ($h\nu$ = =1253.6 эВ). Чистку поверхности образцов осуществляли с помощью ионов Ar^+ длительностью 2 мин, плотность тока — 11 мкА·см$^{-2}$, ускоряющее напряжение — 1.5 кэВ (концентрация — 10^{16} ионов·см$^{-2}$).

Поляризационные исследования проводили в термостатируемой термостатом UTU-4 трехэлектродной стеклянной ячейке ЯСЭ-3 с помощью потенциостата ПИ 50-1.1. Поляризационные кривые регистрировали самописцем ПДА-1. Рабочим электродом служила пластинка серебра марки Ср999 площадью 0.02 см^2. Перед проведением каждого опыта электрод обезжиривали, травили в азотной кислоте, промывали в дистиллированной воде. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный электрод, соединенный с рабочим раствором солевым мостом и капилляром Луггина. Растворы готовили на основе реактивов марки х.ч. и дистиллированной воды.

С помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии можно определить химические образования в толщине поверхностной пленки благодаря тому, что электроны, вышедшие из поверхности, не успевают отдать свою кинетическую энергию другим атомам в образце. Именно благодаря этому спектры внутренних уровней атомов, входящих в состав исследуемого материала, позволяют определить элементный состав поверхности, концентрацию элементов на поверхности, химическое состояние атомов на поверхности и в приповерхностном слое.

Создавая соответствующие условия при анодной поляризации образцов, предполагалось получить на поверхности серебра соединения для последующей их идентификации с помощью рентгеновских фотоэлектронных спектров (РФС). Для обнаружения возможных поверхностных образований при анодной поляризации серебра нами был получен ряд образцов с разными степенями анодной обработки в разных растворах: чистое электролитическое серебро (1), поверхность серебра, поляризованная в БФК-электролите до 2.2 В (2), до 0.1 В (3), с добавкой этилендиамина до 2 В (4), в растворе КОН 0.1 М до 1 В (5), в растворе 25 г·л$^{-1}$ $K[Ag(CN)_2]$ с добавкой 3 г·л$^{-1}$ KNO_3 (6).

Из анализа обзорных РФС-спектров исследуемых образцов (рис. 1) можно сделать выводы, что полученное электролитическим способом серебро не содержит примесей (*1*). На РФС-спектрах наблюдаются слабые линии, которые отвечают за присутствие несущественных примесей адсорбированного кислорода серы и углерода, находящихся в воздухе и контактирующих с поверхностью серебра, но исчезающих при аргоновой чи-

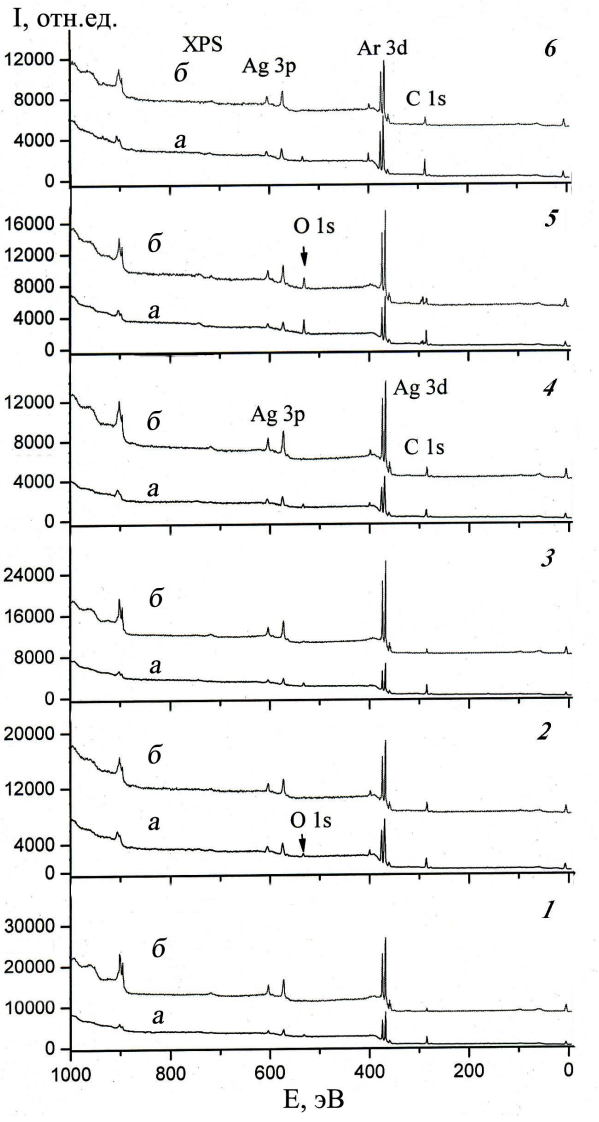


Рис. 1. Обзорные РФС-спектры для поверхности серебряных покрытий: *а* – исходный, *б* – очищенный аргоном образец.

стке поверхности. Не проявляется также влияние медного основания при анодной обработке поверхности образцов, что свидетельствует о сплошном покрытии. При продолжительной анодной поляризации (2) в растворе электролита, кроме растворения серебра и образования тончайшего слоя оксида, образование других соединений не наблюдается. Но для образцов 2, 4, 6, анодная поляризация которых проходила в присутствии $K[Ag(CN)_2]$, заметно появление пиков, отвечающих за связи с азотом и углеродом, которые не исчезают при чистке аргоном, что свидетельствует о специфической адсорбции CN^- или даже образовании на поверхности соединения AgCN. При незначительной анодной поляризации (*3*) происходит только активное растворение серебра. РФС-спектры валентных электронов свидетельствуют об отсутствии сильно связанного кислорода на поверхности образцов, поскольку нет полосы, характерной для кислородсодержащих соединений.

При поляризации серебра в растворе $K[Ag(CN)_2]$ образуется тонкий слой оксида Ag_2O, о чем свидетельствует O_{1s} — характерный пик при энергии связи 531 эВ (*2*, *4*, *6*). При поляризации серебра в растворе КОН образуется более толстый слой оксидов серебра Ag_2O и AgO (*5*), что подтверждается смещением энергии связи O_{1s} и Ag_{3d}-электронов, а также стойкостью фазовой поверхности к действию ионов Ar^+.

Предположение и дальнейшее подтверждение того, что пассивация анода в растворе $K[Ag(CN)_2]$ обусловлена образованием тонкой пассивной пленки Ag_2O с полупроводниковыми свойствами [3], все же не дает полной ясности о всех механизмах зарождения и роста оксидной пленки. Полученные авторами работ [6—8] результаты подтверждают применимость ранее созданной модели пространственного разделения процессов растворения и пассивации для анализа анодного растворения твердого метала. Процесс растворения и пассивации серебра в водных растворах, pH которых находится в пределах 7—13, определяется в основном специфической адсорбцией анионов An^{m-} или кислорода $O_{адс}$, а иногда и их совместной. Адсорбция кислорода на поверхности серебра, в основном, способствует торможению растворения серебра. Находящиеся на поверхности анионы, в зависимости от их активностей и способности образования комплексных соединений, могут выступать как поверхностные комплексы с переносом заряда, то есть являются активаторами растворения металла. Иногда они, наоборот, могут способствовать образованию пассивной пленки оксида.

Рассмотрению влияния анионов на улучшение растворимости серебра в БФК-электролите и посвящена часть данной работы. Механизм анодного поведения серебра исследовали путем анализа поляризационных кривых. Для рассмотрения модели растворения и пассивации серебра в отсутствие анионов, которые могли бы активировать поверхность, была получена поляризационная кривая в растворе гидроокиси калия.

Анодное растворение серебра в растворе КОН происходит с образованием пассивного слоя Ag_2O, последующим процессом перепассивации с образованием AgO и активного выделения кислорода с окисленной поверхности металла. Тогда как в растворе $K[Ag(CN)_2]$, значение pH которого немногим меньше, чем в растворе КОН, происходит образование плотного полупроводникового оксида Ag_2O. Ранее предполагалось влияние тонкого слоя цианида серебра [3], образующегося за счет взаимодействия у поверхности катиона Ag^+ и аниона $[Ag(CN)_2]^-$.

Введение некоторых веществ может улучшить растворимость серебряных анодов. Такие вещества следует искать среди тех, соединения серебра с которыми растворимы и стабильны в слабощелочной среде. Ранее выбранное вещество этилендиамин дает хорошие результаты по улучшению растворения серебряных анодов, но для эксплуатации электролита нужна более высокая стабильность. Для этого было решено воспользоваться неорганическими веществами, устойчивость соединений которых высока и соли серебра которых хорошо растворимы. Как известно, почти все соединения серебра малорастворимы, наилучшей растворимостью обладает нитрат серебра. Исходя из вышеназванных предпосылок, для дальнейших исследований были выбраны KNO_3 и NH_4NO_3.

Как известно, на скорость и механизм растворения серебра существенное влияние имеет состав электролита, наличие комплексообразующего реагента в прианодном слое [9, 10]. Понимание влияния ионных компонентов раствора, участвующих в реакции растворения серебра, на сам механизм процесса есть одно из приоритетных заданий для оптимизации состава и рабочих параметров электролита.

С помощью моделей пространственного разделения процессов растворения и пассивации (ПРРП), созданных в работах [6, 7], можно иссле-

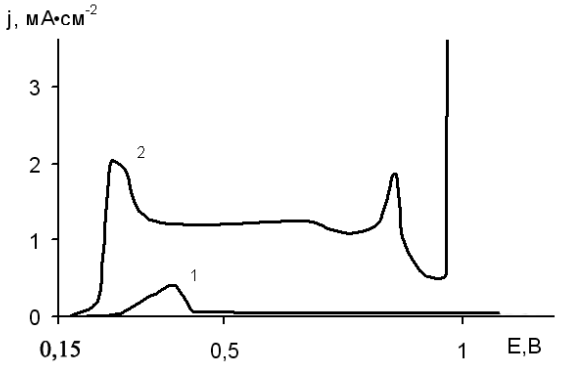


Рис. 2. Поляризационная кривая растворения серебра в растворе: *1* — $K[Ag(CN)_2]$; *2* — $K[Ag(CN)_2] + KNO_3$, C=0.125 М.

довать кинетику активного растворения серебра и образующихся продуктов на его поверхности, а также объяснить природу влияния анионов на скорость анодного растворения металла [8].

Исследования [7, 8] позволяют утверждать, что торможение процесса растворения в растворе дицианоаргентата калия происходит за счет эффекта влияния заряда анионов на образование адсорбированного кислорода.

Образование адсорбированных атомов кислорода, их последующее взаимодействие с металлом и его окисление происходит таким образом, что сначала на поверхности растет плотный слой оксида Ag_2O. Он имеет толщину до 150 нм и процесс окисления металла контролируется диффузией ионов Ag^+ сквозь оксидный слой. Последующий более пористый слой образуется на предыдущем в форме трехмерных островков [3, 11].

При добавлении достаточного количества соли KNO_3 или другого нитрата в раствор дицианоаргентата калия ион NO_3^-, который является анионом сильной кислоты, при анодной поляризации препятствует образованию плотного слоя оксида и способствует увеличению анодного тока растворения серебра. При анодной поляризации серебра в растворе $K[Ag(CN)_2]$ с добавкой KNO_3 ток растворения увеличивается почти на порядок, а при смещении потенциала до 1 В резко увеличивается на несколько порядков, а плотность тока достигает 50 мА·см$^{-2}$ и более (рис. 2).

С помощью РФС-спектров подтверждено образование тонкого слоя оксидной фазы Ag_2O в растворе $K[Ag(CN)_2]$ и в электролите на его основе. На поверхности серебра, анодно поляризованного в электролите, выявлены связи азота и углерода, что, скорее всего, свидетельствует о присутствии на поверхности соединения AgCN. Моделирование процесса, происходящего на поверхности серебра, позволило подобрать анион, способствующий ускорению процесса анодного растворения серебра.

РЕЗЮМЕ. На основі рентгенівських фотоелектронних спектрів поверхні зразків, покритих сріблом, підтверджено утворення тонкого шару оксидної фази Ag_2O у розчині $K[Ag(CN)_2]$ та в електроліті на його основі. На поверхні срібла, при його анодній поляризації в електроліті, виявлено присутність сполуки AgCN. Розглянуто модель процесу окиснення срібла, що дало змогу підібрати KNO_3 як речовину, що сприяє прискоренню процесу анодного розчинення.

SUMMARY. On the basis of XPS-spectra of silver surfaces, after anodic polarization in $K[Ag(CN)_2]$ solution, confirmed formation of a thin oxide layer phases Ag_2O. The presence of AgCN is revealed on a surface of silver after anodic polarization in electrolyte. The model of oxidation process occurring on the silver a surface allowed finding KNO_3, as the substance acceleration anodic dissolution of silver.

1. *Кублановский В.С., Берсирова О.Л., Литовченко О.И.* // Укр. хим. журн. -2002. -**68**, № 7. -С. 63—67.
2. *Bersirova O., Bik S., Anufryiev L., Kublanovsky V.* // Physicochem. Mechanics of Materials. -2006. -№ 5. -С. 663—667.
3. *Бык С.В., Берсирова О.Л.* // Укр. хим. журн. -2006. -**72**, № 1. -С. 72—74.
4. *Бик С.В., Берсірова О.Л., Кублановський В.С.* // Там же. -2008. -**74**, № 2. -С. 63—67.
5. *Бик С.В., Берсірова О.Л., Кублановський В.С.* // Там же. -2008. -**74**, № 3. -С. 48—51.
6. *Лазоренко-Маневич Р.М., Соколова Л.А., Колотыркин Я.М.* // Электрохимия. -1995. -**31**, № 3. -С. 235.
7. *Лазоренко-Маневич Р.М., Подобаев А.Н., Соколова Л.А.* // Защита металлов. -2004. -**40**, № 5. -С. 482—490.
8. *Kolotyrkin Ya.M., Lazorenko-Manevich R.M. Sokolova L.A.* // J. Electroanal. Chem. -1987. -**228**, № 1–2. -P. 301.
9. *Янкаускас Т.Ю., Скучас В.Ю., Кайкарис В.А.* // Журн. прикл. химии. -1972. -**45**, № 12. -С. 2747—2748.
10. *Киш Л.* Кинетика электрохимического растворения металлов: Пер. с англ. Е.В. Овсянниковой / Под ред. А.М. Скундина. -М.: Мир, 1990.
11. *Jovic B.M., Jovic V.D.* // J. Serb. Chem. Soc. -2004. -**69**, № 2. -P. 153—166.

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

Поступила 03.12.2010

УДК: 543.2,542.61,661.185

С.О. Лелюшок, С.А. Куліченко, В.О. Дорощук

ФАЗОУТВОРЕННЯ У РОЗЧИНАХ НЕІОННОЇ ПАР ОП-7 У ПРИСУТНОСТІ АЛІФАТИЧНИХ АМІНІВ ПРИ ТЕМПЕРАТУРІ ПОМУТНІННЯ

Досліджено вплив кислотності та концентрації компонентів на властивості міцелярно-екстракційної системи неіонної ПАР у присутності аліфатичних амінів. Показано, що характер впливу аміну на параметри фазового розшарування залежить від форми його існування та концентрації. Встановлено, що зміна температури помутніння і об'єму міцелярних фаз у присутності амінів може виступати критерієм зміни ліофільних властивостей приймаючих фаз НПАР.

ВСТУП. Найбільш вивченим та широко вживаним методом концентрування мікродомішок є рідинна екстракція [1, 2]. Метод грунтується на міжфазовому розподілі субстратів між водним розчином та органічним розчинником. При цьому визначальними факторами ефективності та вибірковості концентрування є сольватаційна активність та полярність приймаючої органічної фази [1].

Альтернативою традиційній екстракції виступає міцелярна екстракція фазами неіонних поверхнево-активних речовин (НПАР) при температурі помутніння. Метод грунтується на розподілі субстратів між водною та міцелярною фазами, яка формується при нагріванні водно-міцелярних розчинів неіонних ПАР за рахунок дегідратації поліоксиетиленового ланцюга НПАР [3]. Міцелярна екстракція фазами НПАР є ефективним методом концентрування іонів металів, органічних токсикантів, розділення біологічно-активних молекул та очистки біоматеріалів [37]. Введення в міцелярно-екстракційні системи гідротропних добавок приводить до значного зниження температури помутніння і фазоутворення може відбуватися вже при кімнатних температурах. Використання індукованої додатками гідротропів низькотемпературної міцелярної екстракції в аналізі дає змогу концентрувати метали, що легко гідролізують, а також леткі та лабільні субстрати [8].

Характеристики фазоутворення у розчинах неіонних ПАР і властивості утворюваної міцелярної фази є визначальними у методі міцелярної екстракції і обумовлюють ефективність вилучення мікродомішок [9]. Найбільш важливими параметрами системи виступають температура помутніння ($T_п$) розчинів НПАР, об'єм ($V_{м.ф}$) та ліофільні властивості утворюваної міцелярної фази. Значною мірою ці параметри залежать від природи та концентрації ПАР [10]. При цьому введення субстрату в міцелярно-екстракційну систему також може змінювати параметри фазоутворення [11].

Температура помутніння — ключовий параметр умов проведення концентрування. Об'єм сформованої при нагріванні фази НПАР визначає коефіцієнт абсолютного концентрування у міцелярно-екстракційній системі. Ліофільні властивості приймаючої фази обумовлюють ефективність та вибірковість виділення мікрокомпонентів. Критерієм ліофільності фаз НПАР виступає співвідношення вода—ПАР у міцелярній фазі. Таким інтегральним параметром ліофільних властивостей виступають числа гідратації ($Ч_г$) НПАР у міцелярній фазі [11].

Загалом при розгляді властивостей міцелярно-екстракційних систем слід враховувати класичний міжфазовий розподіл субстрату (фізичний розподіл у системі рідина—рідина), різноманітні взаємодії субстрату і фази (гідрофобне зв'язування) та модифікуючу дію субстрату на систему. Сукупність цих взаємодій зумовлює зміну параметрів фазоутворення і, як наслідок, природи приймаючої міцелярної фази.

У літературі наявний масив даних про вплив концентрації, природи гідрофобної і гідрофільної частин молекули неіонної ПАР, добавок іонних ПАР, різноманітних органічних розчинників, сполук кислотної природи та електролітів на температуру помутніння розчинів НПАР [5, 8, 12—24]. Разом з цим, питання про вплив субстратів основної природи на параметри фазоутворення у розчинах НПАР залишається відкритим. Представ-

© С.О. Лелюшок, С.А. Куліченко, В.О. Дорощук, 2011

никами такого класу сполук виступають аміни, які є класичними реагентами, що широко використовують для рідин-рідинного та міцелярно-екстракційного концентрування іонів металів у вигляді амінних та амінокарбоксилатних комплексів [25—27]. Тому у роботі прослідкували вплив концентрації та форми аліфатичних амінів на температуру помутніння, об'єм та ліофільні властивості міцелярних фаз неіонної ПАР ОП-7.

Вибір ОП-7 (поліоксиетильований алкілфенол зі ступенем оксиетилювання 6—7) був обумовлений його доброю розчинністю у воді, низьким значенням критичної концентрації міцелоутворення, значною солюбілізаційною ємністю та прийнятною температурою помутніння. Крім того, оксиетильовані алкілфеноли здатні до більш швидкого, у порівнянні з іншими неіонними ПАР, формування міцелярних фаз при нагріванні; характеризується компактністю та високою в'язкістю утворюваних міцелярних фаз, що дозволяло відокремлювати їх від водного розчину декантацією.

Використовували октиламін фірми Merck. Препарат додатково очищали кип'ятінням зі зворотнім холодильником у присутності твердого KOH з наступною перегонкою з колонкою Вігре за методикою [28]. Вибір октиламіну був обумовлений його прийнятною гідрофобністю, здатністю добре солюбілізуватись розчинами НПАР та відповідним широким використанням при міцелярній екстракції іонів металів у вигляді амінокарбоксилатних комплексів. Дослідження впливу форми аміну на параметри міцелярно-екстракційної системи проводили з урахуванням значень їх pK у розчинах НПАР [29]. Кислотність розчинів контролювали за допомогою pH-метру pH340 зі скляним електродом ЭСЛ-43-07.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Водні розчини НПАР поміщали в калібровані мірні циліндри об'ємом 10 мл, закріплювали у штативі і занурювали у водяну баню. Температуру розчинів контролювали за допомогою термометрів, вміщених у циліндри та безпосередньо у водяну баню. Нагрівання розчинів проводили зі швидкістю ~(0.5—1.0) ^{o}C/хв. Температуру помутніння реєстрували при появі характерної опалесценції розчинів. Після витримування розчинів до повного фазового розшарування фіксували об'єм утвореної міцелярної фази, що збиралась на дні циліндра.

Розрахунок чисел гідратації проводили на основі визначених параметрів фазового розшарування — об'єму водної та міцелярної фаз і вимірювань залишкової концентрації неіонної ПАР у водному розчині після розшарування [31], яку визначали спектрофотометричним методом по реакції з малахітовим зеленим і додецилсульфатом натрію [32].

Температура помутніння та об'єм міцелярної фази ОП-7 виявилися чутливими до введення у систему аліфатичних амінів. Зміна обох параметрів визначається не лише присутністю амінів, але і формою їх існування у розчині (рис. 1). Так, у присутності молекулярної форми октиламіну (pH 10,

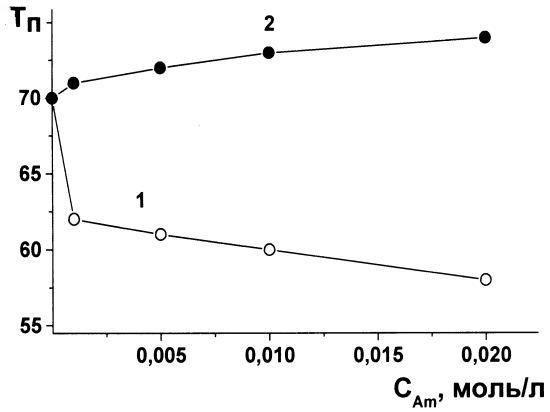


Рис. 1. Залежність температури помутніння 2 %-го розчину ОП-7 від концентрації октиламіну при pH 10 (*1*) і 4 (*2*).

C_{Am}=0.005 моль/л) температура помутніння 2 %-го розчину ОП-7 зменшувалась на 9 ^{o}C і становила 61 ^{o}C. Збільшення вмісту аміну приводило до подальшого монотонного зменшення величини $T_п$: при концентрації октиламіну 0.02 моль/л воно становило 58 ^{o}C. На противагу цьому, гідрофільна протонована форма октиламіну (pH 4) сприяє підвищенню температури помутніння розчину НПАР. Так, при концентрації аміну 0.005 моль/л температура помутніння у системі дорівнювала 71 ^{o}C, а при C_{Am}=0.02 моль/л — 74 ^{o}C.

Порівняння значень $T_п$ (різниця між температурами помутніння індивідуального розчину НПАР та розчину НПАР у присутності аміну) для 2 %-го розчину ОП-7 у присутності молекулярної та протонованої форм октиламіну свідчить про більш суттєвий вплив саме молекулярної форми на помутніння у системі. Такий вплив пояснюється проявом більш сильних гідрофобних взаємодій між неіонною ПАР та гідрофобною молекулярною формою октиламіну у порівнянні з аналогічними взаємодіями між НПАР та протонованим аміном.

У присутності мінімальної кількості молекулярної форми аліфатичного аміну об'єм утворюваної при нагріванні фази НПАР зменшується і при $C_{Am} \geq 0.005$ моль/л залежність $V_{м.ф} = f(C_{Am})$ виходить на плато. Ефективна солюбілізація гідрофобного октиламіну сприяє витісненню гідратної води з поліоксиетиленового шару міцел і значення $V_{м.ф}$ зменшується. Примітно, що протонована форма октиламіну не змінює об'єму сформованої при температурі помутніння міцелярної фази.

Підвищення вмісту неіонної ПАР у вихідному розчині від 1 до 5 % збільшує гідратацію сформованої міцелярної фази (рис. 2). В свою чергу при збільшенні концентрації молекулярної форми октиламіну спостерігається різка гідрофобізація фази НПАР і при $C_{Am} \geq 0.005$ моль/л залежність $Ч_г = f(C_{Am})$ виходить на плато (рис. 3). При цьому протонована форма октиламіну на ліофільні властивості міцелярних фаз не впливає.

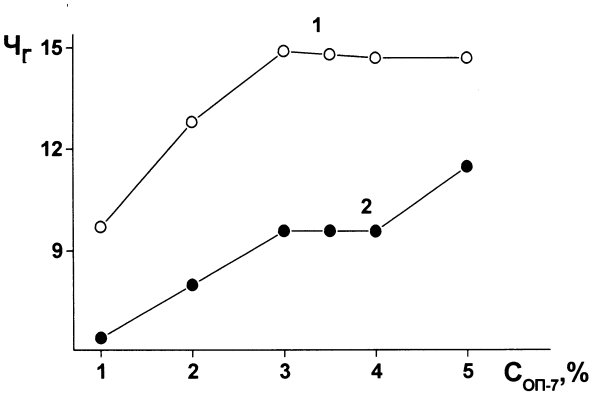


Рис. 2. Залежність чисел гідратації НПАР у міцелярній фазі від концентрації ОП-7 за відсутності (*1*) та у присутності октиламіну (*2*). C_{Am}=0.01 моль/л.

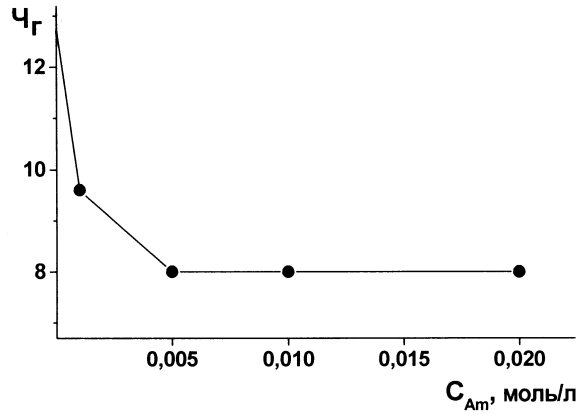


Рис. 3. Концентраційна залежність чисел гідратації НПАР у міцелярній фазі ОП-7. $C_{НПАР}$ =2 %, pH 10.

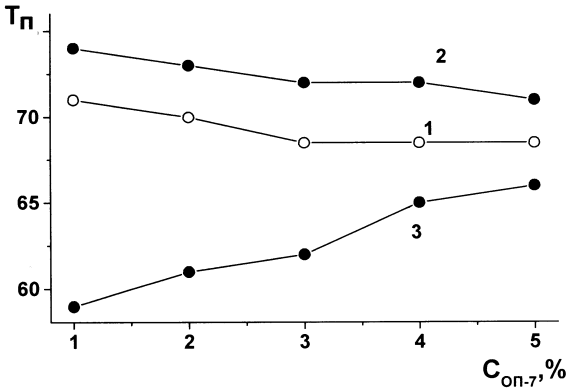


Рис. 4. Температура помутніння розчинів ОП-7 від концентрації НПАР за відсутності (*1*) та у присутності октиламіну (*2*, *3*). C_{Am}=0.01 моль/л, pH 4 (*2*), 10 (*3*).

Отримані дані свідчать про протилежно спрямовану дію різних форм субстрату на ліофільні властивості системи. Так, солюбілізація молекулярної електронейтральної форми октиламіну послаблює гідратацію міцел ОП-7 у розчині, утворювана міцелярна фаза гідрофобізується і температура помутніння зменшується. В результаті у системі формується більш гідрофобна компактна міцелярна фаза неіонної ПАР, що має невеликий об'єм. І, навпаки, солюбілізація протонованої форми субстрату посилює гідратацію поліоксиетиленового ланцюга НПАР, що приводить до гідрофілізації системи в цілому і підвищення температури помутніння.

У роботі дослідили вплив концентрації неіонної ПАР на температуру помутніння та об'єм міцелярної фази у присутності октиламіну. Так, на відміну від чистих розчинів НПАР, у присутності молекулярної форми аміну збільшення концентрації ОП-7 приводить до зростання величини $T_п$. При цьому в дослідженому діапазоні концентрацій НПАР, у порівнянні з чистими розчинами, температура помутніння є меншою. Найбільше зменшення $T_п$ спостерігається для розведених розчинів НПАР з концентрацією 1—2 %. У таких розчинах мольна частка аміну є найбільшою і гідрофобні взаємодії та їх вплив на параметри розшарування проявляються найсильніше. Зменшення частки аміну у системі логічно приводить до конвергенції залежностей $T_п = f(C_{НПАР})$ (рис. 4).

У присутності протонованої форми октиламіну (pH 4) з підвищенням вмісту неіонної ПАР температура помутніння зменшується. В інтервалі концентрації НПАР 1—5 % зареєстровані значення $T_п$ є більшими у порівнянні з чистими розчинами ОП-7. Зміна температури помутніння роз-

чинів НПАР під дією протонованої форми у порівнянні з впливом молекулярної форми субстрату не така суттєва (рис. 4).

Як для індивідуальних розчинів НПАР, так і у присутності аміну, з підвищенням вмісту неіонної ПАР у вихідному розчині об'єм міцелярної фази монотонно збільшується. У присутності молекулярної форми аміну значення $V_{м.ф}$ менше, ніж для чистих розчинів, а в присутності протонованої форми об'єм фази дещо зростає.

Введення у систему аміну приводить до гідрофобізації фази НПАР і відповідного зменшення чисел її гідратації. Гідрофобізація міцелярної фази під дією молекулярної форми октиламіну підтверджується також ходом кривих $Ч_г=f(C_{НПАР})$ (рис. 2). Загалом, з підвищенням вмісту неіонних поверхнево-активних речовин у вихідному розчині розраховані числа гідратації поступово зростають і гідрофільність фази збільшується.

Як зазначалося, температура помутніння є своєрідним індикатором ліофільних властивостей міцелярно-екстракційної системи. У цьому зв'язку логічним вбачався пошук кореляції $\Delta T_п$ з числами гідратації НПАР у міцелярній фазі. Як видно з рис. 5, у діапазоні концентрацій ОП-7 1—5 % залежність $\Delta T_п=f(Ч_г)$ у присутності молекулярної форми октиламіну близька до лінійної (r= =0.92), що підтверджує взаємозв'язок температури помутніння і ліофільних властивостей утворюваної при нагріванні міцелярної фази НПАР.

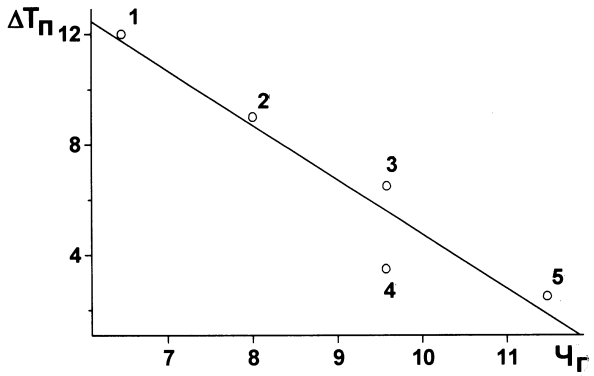


Рис. 5. Взаємозв'язок різниці температури помутніння розчинів ОП-7 з числами гідратації НПАР в утворюваних у присутності октиламіну міцелярних фазах. C_{Am}= 0.01 моль/л, pH 10. Точки 1–5 відповідають 1—5 %-й концентрації розчину ОП-7.

Також у роботі дослідили зміну $\Delta T_п$ 2 %-х розчинів ОП-7 у присутності молекулярної форми октиламіну від чисел гідратації НПАР у фазі

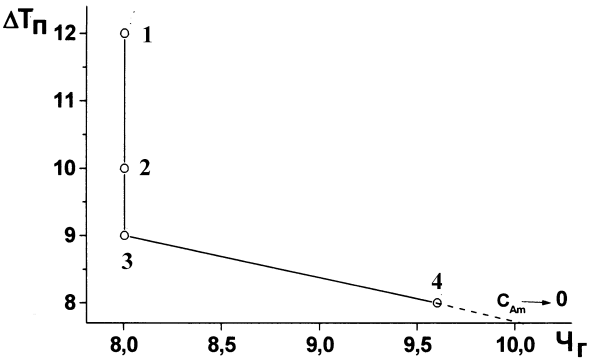


Рис. 6. Залежність різниці температури помутніння розчинів ОП-7 у присутності октиламіну від чисел гідратації НПАР у фазі. $C_{НПАР}$=2 %, pH 10.

(рис. 6). Введення мінімальної кількості октиламіну (C_{Am}=0.003 моль/л) у систему суттєво зменшує температуру помутніння у порівнянні з чистими розчинами ОП-7. Подальше підвищення вмісту аміну не змінює чисел гідратації НПАР і $\Delta T_п$ продовжує зростати. Зміна характеру залежності $\Delta T_п=f(Ч_г)$ у порівнянні з такою для індивідуальних розчинів ОП-7 показує, що зменшення температури помутніння і відповідне збільшення $\Delta T_п$ у присутності аміну обумовлюється не лише зміною ліофільності фази, але й іншими чинниками.

Таким чином, у роботі досліджено вплив концентраційних умов і кислотності на параметри фазового розшарування та ліофільні властивості утворюваних у присутності аліфатичних амінів міцелярних фаз неіонної ПАР. Показано, що характер впливу аміну на параметри фазового розшарування залежить від форми його існування та концентрації. При цьому дія протонованої форми порівняно невелика. У присутності молекулярної форми аміну спостерігається зменшення температури помутніння і об'єму міцелярної фази внаслідок гідрофобізації системи. Гідрофобізуючий вплив аміну підтверджується розрахунком чисел гідратації НПАР у міцелярній фазі. Підвищення вмісту неіонної ПАР у вихідному розчині нівелює гідрофобізуючу дію аміну. Отримані дані вказують, що температура помутніння і об'єм фази у присутності аміну може виступати критерієм ліофільності приймаючої міцелярної фази.

РЕЗЮМЕ. Исследовано влияние различных факторов на свойства мицеллярно-экстракционной системы неионного ПАВ ОП-7 в присутствии алифатических аминов. Показано, что характер влияния амина на пара-

метры фазового расслоения зависит от формы его существования в растворе и концентрации. Установлено, что изменение температуры помутнения и объема фаз в присутствии амина может выступать критерием изменения лиофильности принимающей фазы.

SUMMARY. The influence of different factors on the properties of the micellar-extraction system of non-ionic surfactant at the presence of the aliphatic amines was investigated. It was shown, that the form and amine concentration in the solution determines the influence of amine on the cloud point and the volume of surfactant-rich phase. The lyophilic properties of surfactant-rich phases can be estimated with the cloud point temperature and the volume of surfactant-rich phases as parameters.

1. *Москвин Л.Н., Царицына Л.Г.* Методы разделения и концентрирования в аналитической химии. -Л.: Химия, 1991.
2. *Набиванець Б.Й., Сухан В.В., Калабіна Л.В.* Аналітична хімія навколишнього середовища. -Киев: Либідь, 1996.
3. *Quina F.H., Hinze W.L.* // Ind. Eng. Chem. Res. -1999. -**38**, №11. -P. 4150—4168.
4. *Hinze W.L. Pramauro E.* // CRC Crit. Rev. Anal. Chem. -1993. -**24**, № 2. -P. 133—177.
5. *Штыков С.Н.* // Журн. аналит. химии. -2002. -**57**, № 10. -С. 1018—1028.
6. *Wang Zh., Zhao F., Li D.* // Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. -2003. -**216**, № 1–3. -P. 207—214.
7. *Szymanowski J., Apostoluk W.* // J. Colloid Interface Sci. -2000. -**228**, № 1. -P. 178—181.
8. *Бешірова О.І, Дорощук В.О., Куліченко С.А.* // Вісн. Київ. ун-ту. Хімія. -2006. -№ 43. -С. 39—41.
9. *Дорощук В.О.* Дис. ... канд. хім. наук. -Київ, 2003.
10. *Поверхностно-активные* вещества и композиции. Справочник / Под ред. М.Ю. Плетнева. -М.: ООО Фирма Клавель, 2002.
11. *Куліченко С.А., Дорощук В.О.* // Вісн. Київ. ун-ту. Хімія. -2002. -№ 38. -С. 20—24.
12. *Shiloach A., Blankschtein D.* // Langmuir. -1998. -**14**, №7. -P. 1618—1636.
13. *Sarmoria C., Puvvada S., Blankschtein D.* // Ibid. -1992. -**8**, № 11. -P. 2690—2697.
14. *Zoeller N.J., Shiloach A., Blankschtein D.* // Chemtech. -1996. -**26**, № 3. -P. 24—31.
15. *Puvvada S., Blankschtein D.* // J. Chem. Phys. -1990. -**92**, № 6. -P. 3710—3724.
16. *Doroschuk V.O., Lelyushok S.O., Rakhilchuk O.O., Kulichenko S.A.* // J. Colloid Interface Sci. -2006. -**299**, № 1. -P. 403—409.
17. *Marszall L.* // Colloids and Surfaces. -1987. -**25**, № 2–4. -P. 279—285.
18. *Gu T., Galera–Gymez P.A.* // Ibid. -1995. -**104**, № 2–3. -P. 307—312.
19. *Куличенко С.А., Дорощук В.А.* // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 1. -С. 15—19.
20. *Sahakaro K., Chaibundit C., Kaligradaki Z. et al.* // Europ. Polymer J. -2000. -**36**, № 9. -P. 1835—1842.
21. *Desai P.R., Jain N. J., Bahadur P.* // Colloids and Surfaces A. -2002. -**197**, № 1–3. -P. 19—26.
22. *Materna K., Szymanowski J.* // J. Colloid Interface Sci. -2002. -**255**, № 1. -P. 195—201.
23. *Materna K., Milosz I., Miesiac I. et al.* // Environ. Sci. Technol. -2001. -**35**, № 11. -P. 2341—2346.
24. *Szymanowski J., Apostoluk W.* // J. Colloid Interface Sci. -2000. -**228**, № 1. -P. 178—181.
25. *Шмидт В.С.* Экстракция аминами. -М.: Атомиздат, 1970.
26. *Сухан В.В.* Дис. ... докт. хим. наук. -Киев, 1980.
27. *Matsumoto M., Takahashi T., Fukushima K.* // Separation and Purification Technology. -2003. -**33**, № 1. -P. 89—93.
28. *Armagero W.L.F.* Purification of laboratory chemicals. -New York. -P. 523.
29. *Lelyushok S.O., Doroschuk V.O., Kulichenko S.A.* // Методы и объекты химического анализа. -2008. -**3**, № 2. -С. 207—214.
30. *Корестелев П.П.* Приготовление растворов для химикоаналитических работ. -М.: Изд-во АН СССР, 1964.
31. *Куличенко С.А., Сухан В.В.* // Химия и технология воды. -1995. -**17**, № 3. -С. 260—267.
32. *Сухан В.В., Куличенко С.А., Максимюк Е.Г., Доленко С.А.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. -1991. -**34**, № 6. -С. 41—44.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшла 02.07.2010

УДК 543.554;543.89

Ж.О. Кормош, Т.І. Савчук

СЕНСОР ДЛЯ ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ БЕНЗОЇЛ ПЕРОКСИДУ У ФАРМАЦЕВТИЧНИХ ПРЕПАРАТАХ

Створено I_3^--селективний електрод — сенсор, що містить як електродоактивну речовину іонний асоціат трийодид метилового зеленого. Робочий інтервал pH електрода 2—13. Інтервал лінійності електродної функції знаходиться в межах $9\cdot10^{-6}$—$1\cdot10^{-1}$ моль/л, крутизна 54.0—64.0 мВ/pC. Розроблений сенсор апробовано при потенціометричному визначенні бензоїл пероксиду у препаратах Оксигель та Угресол.

Вже на протязі понад тридцяти років дослідження іоноселективних електродів (ІСЕ) продовжує залишатися важливим і перспективним напрямком в аналітичній хімії. Очевидно, це пов'язано із перевагами методу потенціометрії (простота, експресність, чутливість, селективність, можливість проведення аналізу в каламутних і забарвлених середовищах і т.п.) над іншими методами аналізу [1, 2].

У світовій медичній практиці боротьба з інфекційними захворюваннями посідає одне з перших місць, тому актуальною є розробка нових протимікробних засобів. Бензойна кислота має виражену бактеріостатичну дію, в той час як пероксидна група здатна значно посилити її протимікробну активність. Нині пероксид бензоїлу є субстанцією препаратів групи Оху, які використовуються для лікування. Разом з тим широке застосування вищезгаданих речовин вимагає розробки простих та надійних методик їх визначення [3].

Дослідження іоноселективних електродів (ІСЕ) отримали в останній час широкий розвиток. Відомі спроби використання іонних асоціатів (ІА) за участю основних барвників як електродоактивних речовин ІСЕ [4—9]. Тому, на наш погляд, дослідження та вивчення умов і закономірностей утворення, осадження ІА основних барвників, створення на їх основі іоноселективних електродів, а також нових ефективних аналітичних форм і методів потенціометричного визначення органічних сполук, зокрема діючих речовин фармпрепаратів, вважається перспективним та актуальним напрямком аналітичної хімії.

У даній роботі нами показана можливість створення сенсору на основі іонного асоціату трийодиду метилового зеленого як індикаторного електрода для потенціометричного визначення бензоїл пероксиду.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Для виконання експерименту готували вихідний стандартний розчин трийодид-іона з концентрацією $1\cdot10^{-1}$ моль/л. Для цього точну наважку йоду розчиняли у 0.2 моль/л розчині KI. Робочі розчини I_3^- $1\cdot10^{-2}$ —$1\cdot10^{-8}$ моль/л готували послідовним розведенням вихідного розчину в 0.2 моль/л розчині KI в день експерименту. Іонну силу підтримували 0.2 моль/л розчином KI. Кислотність середовища регулювали за допомогою універсального буферного розчину [10] із відповідним значенням pH, яке контролювали потенціометрично зі скляним електродом.

Потенціометричне вимірювання проводили на іономірі И-160.М (похибка вимірювання ± 1.0 мВ); як електрод порівняння використовували хлорсрібний електрод ЭВЛ-1М 3 при температурі 25.0 °С. При вимірюваннях застосовували класичну схему будови електрохімічного кола:

Ag, AgCl|KCl$_{(нас)}$ / досл. розчин ($[I_3^-] = 1\cdot10^{-8}$—$1\cdot10^{-1}$ моль/л) // мембрана // внутрішній розчин ($[I_3^-] = 1\cdot10^{-2}$ моль/л) / мідна дротина.

Для моделювання складу мембрани використовували ПВХ; були досліджені мембрани, пластифіковані дибутилфталатом (ДБФ), диоктилфталатом (ДОФ), динонілфталатом (ДНФ), дибутилсебаценатом (ДБС), трикрезилфосфатом (ТКФ).

ІА був синтезований шляхом повільного змішування 10^{-2} моль/л розчинів метилового зеленого та трийодиду калію. Одержаний розчин залишали при кімнатній температурі на 2 год для відстоювання. Осад, що випав, фільтрували та декілька раз промивали холодною дистильованою водою, після чого сушили при кімнатній температурі на повітрі протягом 48 год.

Пластифіковані полівінілхлоридні мембрани

© Ж.О. Кормош, Т.І. Савчук , 2011

готували згідно з рекомендаціями [11] наступним чином. Зважували 0.2 г ПВХ, відповідну кількість виділеного ІА (щоб концентрація складала 5—15 % від загальної маси мембрани), а потім суміш ретельно перемішували для гомогенізації. Після цього вводили необхідну кількість пластифікатора (ДБФ, ДОФ, ДБС, ТКФ, ДНФ), 0.5 мл розчинника (циклогексанону або тетрагідрофурану). Отриманий розчин переносили в форму (кільце діаметром 1.7 см), попередньо приклеєну до скляної пластини і сушили на повітрі протягом 1—2 доби. Ступінь гомогенізації мембран оцінювали за допомогою мікрофотографій, одержаних на металографічному мікроскопі LEICAVHTAUTO. Використовували ПВХ виробництва Sigma-Aldrich Co.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Вважається, що іонна проникність мембранних електродів визначається природою ЕАР та мембранного розчинника-пластифікатора, а матриці (найчастіше полівінілхлоридній) відводиться роль інертного структуротвірного елементу. Тому для оптимізації хіміко-аналітичних характеристик розробленого сенсору досліджено вплив складу мембрани (вмісту ЕАР), pH середовища, природи та вмісту розчинника-пластифікатора, часу відгуку, концентрації внутрішнього розчину тощо.

Виявилось, що найкращими електродними характеристиками володіють мембрани, що пластифіковані ДНФ, ДОФ та ТКФ (рис. 1), причому крутизна електродних функцій близька або відповідає теоретичному значенню Нернстівської функції для однозарядних іонів (табл. 1). Дещо гірші характеристики електродів при застосуванні ДБС та ДБФ. Досліджено також вплив концентрації внутрішнього розчину порівняння. Використовували $1\cdot10^{-2}$ і $5\cdot10^{-2}$ моль/л розчини трийодид-іонів.

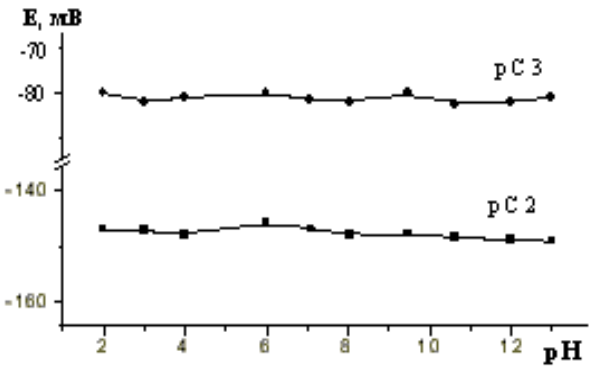


Рис. 1. Вплив pH на потенціал електрода. 0.2 моль/л KI, 10 % ІА, 55 % ТКФ.

Т а б л и ц я 1

Вплив природи пластифікаторів на хіміко-аналітичні властивості ІСЕ (0.2 моль/л KI, pH 7, 10 % ІА)

Пластифікатор, %	*S*, мВ/pC	*a*, моль/л	$C_{min}\cdot10^5$, моль/л
ДОФ, 55	59.0 ± 1.5	$9\cdot10^{-5}$—$1\cdot10^{-1}$	3.6
ДБФ, 55	58.0 ± 1.0	$1\cdot10^{-4}$—$1\cdot10^{-1}$	9.0
ДБС, 55	44.0 ± 1.3	$9\cdot10^{-5}$—$1\cdot10^{-1}$	6.0
ТКФ, 55	59.0 ± 1.4	$9\cdot10^{-6}$—$1\cdot10^{-1}$	6.2
ДНФ, 55	59.5 ± 1.1	$9\cdot10^{-5}$—$1\cdot10^{-1}$	3.9

П р и м і т к а. *S* — крутизна; *a* — лінійність електродної функції; C_{min} — чутливість визначення.

Т а б л и ц я 2

Вплив вмісту ІА в мембрані на потенціал ІСЕ

Вміст ЕАР, %	*S*, мВ/pC	*a*, моль/л	$C_{min}\cdot10^5$, моль/л
5	54 ± 2	$1\cdot10^{-1}$—$9\cdot10^{-5}$	1.9
7	64 ± 3	$1\cdot10^{-1}$—$1\cdot10^{-4}$	6.5
9	60 ± 1	$1\cdot10^{-1}$—$9\cdot10^{-5}$	5.6
10	59 ± 2	$1\cdot10^{-1}$—$9\cdot10^{-6}$	6.2
15	61 ± 2	$1\cdot10^{-1}$—$9\cdot10^{-5}$	2.5

Встановлено, що концентрація внутрішнього розчину у вказаних межах практично не впливає на динамічний інтервал та електродні функції системи. Робоча область pH функціонування електрода лежить в інтервалі 2—13 (рис. 1).

Визначено також середній час, необхідний для того, щоб потенціал мембранного електрода досягнув значення, що відрізняється на 2 мВ від кінцевого рівноважного значення. Час відклику електрода становить 2—3 с для концентрацій трийодид-іонів у межах 10^{-4}—10^{-1} моль/л і 5—6 с — для 10^{-6}—10^{-5} моль/л розчинів I_3^-. Після досягнення рівноваги значення потенціалу залишається постійним. Час життя електрода визначається в основному частотою його використання і становить в середньому 4—6 міс від дня його виготовлення.

При вивченні впливу вмісту ЕАР у мембрані дослідження показали, що в межах 7—15 % ЕАР крутизна електродної функції зберігається (табл. 2). Деякі незначні зміни помітні у величині межі виявлення. Було досліджено також вплив концен-

трації фонового електроліту. Її збільшення принципово не впливає на електродні характеристики в системі. Взагалі природа і концентрація фонового електроліту є дуже важливою при вимірюванні електродного потенціалу. Його аніон не повинен конкурувати з потенціалвизначуваним аніоном за місце в мембрані [12].

Одним із важливих питань, яке й досі не має єдиної теорії пояснення, — селективність. Відомо тільки, що для такого типу електродів потенціометрична селективність доволі складна і залежить від екстракційної селективності розчинника та специфічності зв'язку, що існує між активними центрами з протиіонами.

Коефіцієнти селективності створеного трийодид селективного електрода визначали згідно з рекомендаціями IUPAC [12]. Встановлено, що визначенню трийодид-іонів не заважають Cl^-, NO_2^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, Na^+, K^+, тартат-, цитрат-бензоат-, саліцилат-, оксалат-, фталат-іони, глюкоза, гліцин, гістидин, аспірин, значні кількості Br^-, I^-, SCN^-, ClO_4^- та інші.

Щоб оцінити придатність розроблених нами сенсорів для визначення бензоїл пероксиду проводили потенціометричне титрування реальних взірців (рис. 2). Результати наведені у табл. 3.

Для визначення вмісту бензоїл пероксиду в Оксигелі наважку препарату розчиняли у 5—10 мл спирту (в Угресолі — відбирали аліквотну частину 1—10 мл), додавали 20 мл 0.2 моль/л розчину KI. В одержаний розчин вміщували I_3^--селективний сенсор та електрод порівняння і титрували 10^{-3} моль/л розчином $Na_2S_2O_3$.

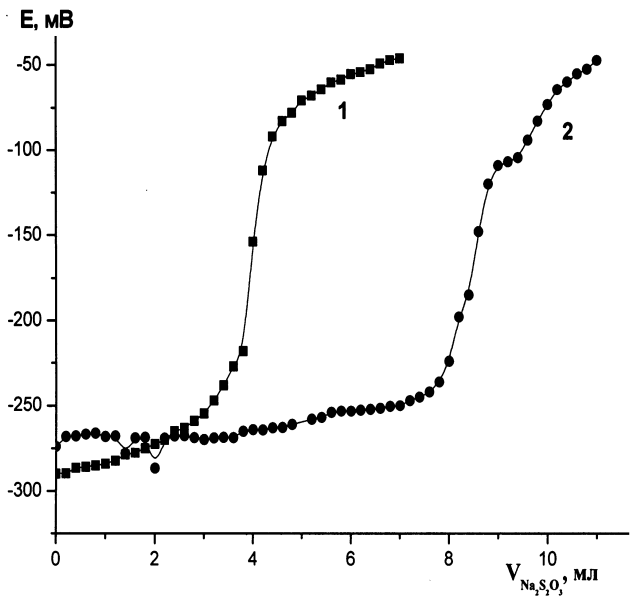


Рис. 2. Криві потенціометричного титрування різних наважок препарату Оксигель 10^{-3} моль/л розчином $Na_2S_2O_3$.

Таблиця 3

Результати визначення бензоїл пероксиду (мг) **у фармацевтичних препаратах** (n=3; P=0.95)

Регламентовано	Знайдено		
	X	$\overline{X}$	$X \pm \varepsilon_{t,P}$
Оксигель, гель (Елегант, Індія)			
102.2	101.8 101.7 102.0	101.8	101.8 ± 2.7
513.2	511.6 513.6 512.7	512.6	513.2 ± 6.7
Угресол, лосьон (Фармасайнс Інк., Монреаль)			
100.0	101.7 101.8 101.6	101.7	100.0 ± 2.0

Таким чином, синтезований ІА трийодиду метилового зеленого може бути використаний як ЕАР для виготовлення потенціометричного сенсору. Досліджено умови роботи запропонованого сенсору в залежності від pH розчину, природи і вмісту пластифікатора та ЕАР, концентрації внутрішнього розчину, часу відгуку, часу життя електрода та ін. Вивчено питання селективності мембранного сенсору. Розроблений сенсор апробований як індикаторний електрод при потенціометричному титруванні бензоїл пероксиду у фармацевтичних препаратах.

РЕЗЮМЕ. Создан I_3^--селективный электрод — сенсор, который содержит как электродоактивное вещество ионный ассоциат трииодида метилового зеленого. Рабочий интервал pH 2–13. Интервал линейности электродной функции составляет $9\cdot10^{-6}$—$1\cdot10^{-1}$ моль/л, крутизна 54.0—64.0 мВ/pC. Разработанный сенсор апробирован при потенциометрическом определении перекиси бензоила в препаратах Оксигель и Угресол.

SUMMARY. The I_3^--selective electrodes with a PVC membrane containing ionic associates of methyl green triiodide as electrode-active substance were developed. The

pH working range is 2–13. The linearity ranges of the electrode function are $9 \cdot 10^{-6}$—$1 \cdot 10^{-1}$ mol/l, the electrode function slopes are 54.0—64.0 mV/decade. The efficiency of the use of electrodes for the benzoyl peroxide determination in pharmaceutical preparations of Oksigel and Ugresol was shown by potentiometric titration methods.

1. *Корыта И., Штулик К.* Ионоселективные электроды / Пер. с чешс. -М.: Мир, 1989.
2. *Морф В.* Принципы работы ионоселективных электродов и мембранный транспорт / Пер. с англ. -М.: Мир, 1985.
3. *Антонечко В.О.* Дис. ... канд. фармац. наук. - Харків, 2002.
4. *Базель Я.Р.* // Журн. аналит. химии. -2002. -**57**, № 12. -С. 1252—1256.
5. *Кормош Ж.О., Гунька І.П., Базель Я.Р.* // Укр. хим. журн. -2008. -**74**, № 10. -С. 91—95.
6. *Kormosh Zh., Hunka I., Bazel Y.* // Materials Science and Engineering. C. -2009. -**29**. -P. 1018—1022.
7. *Кормош Ж.А., Гунька И.П., Базель Я.Р.* // Журн. аналит. химии. -2009. -**64**, № 8. -С. 875—880.
8. *Kormosh Zh., Hunka I.* // Anal. and Bioanal. Electrochem. -2009. -**1**, № 1. -P. 27—37.
9. *Кормош Ж.А., Гунька И.П., Базель Я.Р.* // Хим.-фарм. журн. -2009. -**43**, № 7. -С. 54—56.
10. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. V-е изд.: Пер. и доп. -М.: Химия, 1979.
11. *Камман К.* Работа с ионоселективными электродами / Пер. с нем. -М.: Мир, 1980.
12. *Buck R. P., Linder E.* // Pure Appl. Chem. -1994. -**66**. -P. 2527—2535.

Волинський національний університет
ім. Лесі Українки, Луцьк

Надійшла 20.05.2010

УДК 547.783+547.745

Н.Н. Смоляр, О.Ю. Панкина, А.И. Бондаренко, Я.С. Бородкин, С.В. Гресько

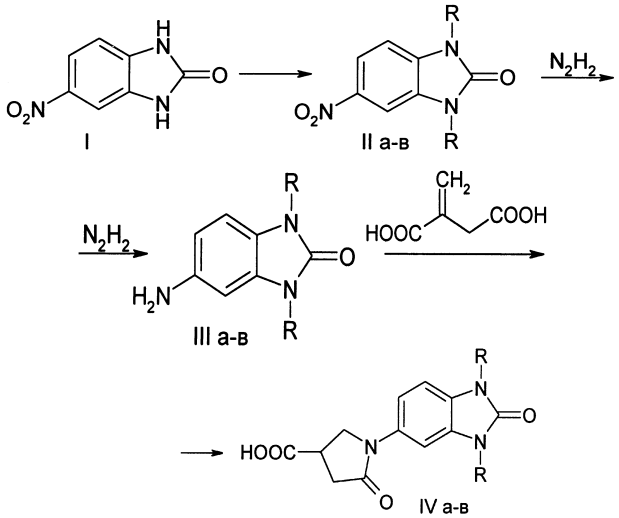
СИНТЕЗ 1-(1,3-ДИАЛКИЛ-2-ОКСОБЕНЗИМИДАЗОЛ-5-ИЛ)-5-ОКСОПИРРОЛИДИН-3-КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Алкилированием 5-нитро-1,3-дигидробензимидазол-2-она диметилсульфатом, диэтилсульфатом и бензилдиметилфениламмонийхлоридом получены 1,3-диметил-, 1,3-диэтил- и 1,3-дибензил-5-нитро-1,3-дигидробензимидазол-2-оны. При кипячении последних с гидразингидратом образуются 1,3-диалкилзамещенные 5-амино-1,3-дигидробензимидазол-2-она. Взаимодействие данных аминосоединений с итаконовой кислотой приводит к получению 1-(1,3-диалкил-2-оксобензимидазол-5-ил)-5-оксопирролидин-3-карбоновых кислот. Проведена компьютерная оценка виртуальной биологической активности синтезированных соединений с помощью программы PASS.

ВВЕДЕНИЕ. Бензимидазольный гетероцикл является базисной структурой лекарственных средств широкого спектра действия — психотропного, антигистаминного, антигельминтного, противоязвенного, антисекреторного и других [1]. Пирролидиновый фрагмент также является составной частью большого числа лекарственных препаратов — антибиотиков, ферментов [2]. Совокупность данных факторов и определило цель работы как синтез новых производных бензимидазола, содержащих в структуре пирролидиновый фрагмент, для последующего исследования их биологических свойств.

Ранее взаимодействием арил(арилалкил)аминов и итаконовой кислоты были получены 1-замещенные 5-оксопирролидин-3-карбоновые кислоты [3—6]. Представлялось целесообразным для получения целевых соединений ввести в реакцию с итаконовой кислотой 1,3-диалкилзамещенные 5-амино-1,3-дигидробензимидазол-2-она. Полученные в результате данного взаимодействия новые соединения могут представлять интерес для биологических исследований, поскольку их структура будет содержать при атоме C^5 фрагмент 5-оксо-3-пирролидинкарбоновой кислоты, причем последнюю можно рассматривать как циклическую аминокислоту.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. В качестве исходного соединения для синтеза производных 5-амино-1,3-диалкил-1,3-дигидробензимидазол-2-она был использован 5-нитро-1,3-дигидробензимидазол-2-он (I) [7]. Алкилированием нитросоединения I диметилсульфатом, диэтилсульфатом и бензилдиметилфениламмонийхлоридом получены 1,3-диалкилпроизводные 5-нитро-1,3-дигидробензимидазол-2-она (II а–в):



Выходы N^1,N^3-диалкилпроизводных 5-нитро-1,3-дигидробензимидазол-2-она (II а–в) составляют 55.6—64.5 %. В спектрах ЯМР ^1H полученных нитросоединений, кроме синглетных сигналов протона H^4 (7.77—8.09 м.д.), дублетных сигналов протона H^6 (7.97—8.08 м.д.) и протона H^7 (6.09—7.39 м.д.), присутствуют сигналы метильных, этильных и бензильных групп при N^1 и N^3-атомах имидазольного цикла.

1,3-Диалкилзамещенные 5-амино-1,3-дигидробензимидазол-2-она (III а–в) получали с выходами 43—76 % восстановлением нитросоединений II а–в посредством кипячения последних с гид-

© Н.Н. Смоляр, О.Ю. Панкина, А.И. Бондаренко, Я.С. Бородкин, С.В. Гресько , 2011

разингидратом в течение 14 ч. Спектры ЯМР ^{1}H аминосоединений III а–в характеризуются наличием не только синглетных сигналов протона H^4, дублетов вицинальных протонов H^6, H^7, но и сигналов аминогруппы при 5.10—5.21 м.д.

Взаимодействие аминосоединений III а–в с итаконовой кислотой при 120—125 °С в течение 2—3 ч приводит к образованию 1-(1,3-диалкил-2-оксо-1,3-дигидробензимидазол-5-ил)-5-оксопирролидин-3-карбоновых кислот (IV а–в) с выходами 43—47 %. Синтезированные соединения IV а–в хорошо растворимы в воде и большинстве органических растворителях устойчивы и не окисляются на воздухе. В их спектрах ЯМР ^{1}H отсутствуют сигналы аминогруппы и появляются сигналы протонов пирролидинового фрагмента в области 2.68—4.04 м.д.

Компьютерная оценка виртуальной биологической активности синтезированных соединений IV а–в с использованием программы PASS 4.2 (Prediction of Activity Spectra of Substance) свидетельствует о том, что они могут обладать выраженными антигипертензивными свойствами, а также являться антагонистами β-1-адренорецепторов.

Спектры ЯМР ^{1}H записывали на приборе Bruker Avance II 400 с рабочей частотой 400 МГц в растворах ДМСО-d_6 и $CDCl_3$, внутренний стандарт — ГМДС. Контроль частоты и индивидуальности полученных соединений осуществляли методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 (элюенты — этанол, хлороформ, обнаружение парами иода или в УФ-свете).

1,3-Диметил-5-нитро-1,3-дигидробензимидазол-1-он (II а). К раствору 3.3 г (82.5 ммоль) NaOH в 70 мл воды при интенсивном перемешивании прибавляли 6.7 г (37.4 моль) реагента I, а затем при комнатной температуре медленно прибавляли 7.8 мл (81.7 ммоль) диметилсульфата. Спустя 2 ч выпавший светло-желтый осадок отфильтровывали, промывали холодной водой и перекристаллизовывали из 20 %-й уксусной кислоты. Выход 5 г (64.5 %), т.пл. 202—204 °С. По данным [8] т.пл. 204—205 °С. Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-d_6), δ, м.д.: 3.40 с (6H, N^1-CH_3, N^3-CH_3), 7.39 д (1H, H^7, J=9.3 Гц), 8.08 д (1H, H^6, J=9.3 Гц), 8.09 с (1H, H^4).

Найдено, %: C 51.95; H 4.32; N 20.12. $C_9H_9N_3O_3$. Вычислено, %: C 52.17; H 4.38; N 20.28.

5-Нитро-1,3-диэтил-1,3-дигидробензимидазол-2-он (II б). К раствору 10 г (55.8 ммоль) 5-нитро-1,3-дигидробензимидазол-2-она (I) в 100 мл ДМФА прибавили 16.6 г (167.5 ммоль) углекислого калия. Спустя 0.5 ч при комнатной температуре и интенсивном перемешивании добавляли по частям в течение 1 ч 20 мл (125.5 ммоль) диэтилсульфата, затем смесь нагревали 14 ч при 90—95 °С и упаривали под вакуумом на водяной бане. Из сухого остатка продукт реакции экстрагировали бензолом. Выход 7.3 г (55.5 %), т.пл. 125—127 °С. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ, м.д.: 1.43 т (6H, N^1-$CH_2\underline{CH_3}$, N^3-$CH_2\underline{CH_3}$), 4.04 к (4H, N^1-$\underline{CH_2}CH_3$, N^3-$\underline{CH_2}$-CH_3), 7.09 д (1H, H^7, J=8.6 Гц), 7.95 с (1H, H^4), 8.14 д (1H, H^6, J=8.6 Гц).

Найдено, %: C 55.98; H 5.51; N 17.69. $C_{11}H_{13}N_3O_3$. Вычислено, %: C 56.16; H 5.57; N 17.86.

1,3-Дибензил-5-нитро-1,3-дигидробензимидазол-2-он (II в). К раствору 4.5 г (2.5 ммоль) 5-нитро-1,3-дигидробензимидазол-2-она (I) в 10 мл 20 %-м водном растворе NaOH при комнатной температуре и перемешивании прибавили раствор 14.5 г (58.5 ммоль) бензилдиметилфениламмонийхлорида в 15 мл воды. Смесь нагревали и кипятили в течение 7 ч, а затем с водяным паром отгоняли N,N-диметиланилин. Выпавший после охлаждения осадок отфильтровывали, промывали холодной водой, сушили и кристаллизовали после обработки 2-пропанолом. Выход 5.0 г (57 %), т.пл. 164—166 °С. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ, м.д.: 5.16 с (4H, N^1-$\underline{CH_2}C_6H_5$, N^3-$\underline{CH_2}C_6H_5$), 6.90 д (1H, H^7, J=8.6 Гц), 7.23–7.31 м (10H, N^1-$CH_2\underline{C_6H_5}$, N^3-CH_2-$\underline{C_6H_5}$), 7.77 с (1H, H^4), 7.97 д (1H, H^6, J=8.6 Гц).

Найдено, %: C 70.12; H 4.71; N 11.54. $C_{21}H_{17}N_3O_3$. Вычислено, %: C 70.18; H 4.77; N 11.69.

5-Амино-1,3-диалкил-1,3-дигидробензимидазол-2-оны (III а–в). Смесь 25 ммоль реагента II а–в и 30 мл гидразингидрата нагревали 14 ч в токе аргона при 115—120 °С. Отгоняли избыток гидразингидрата, остаток растворяли в воде и охлаждали. Выпавший осадок отфильтровывали, сушили и перекристаллизовывали из соответствующего растворителя.

5-Амино-1,3-диметил-1,3-дигидробензимидазол-2-он (III а). Выход 43 %, т.пл. 135—136 °С (бензол). Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ, м.д.: 3.40 с (3H, N^1-CH_3), 3.41 с (3H, N^3-CH_3), 5.21 уш. с (2H, NH_2), 6.42 с (1H, H^4), 6.50 д (1H, H^7, J=8.2 Гц), 6.80 д (1H, H^6, J=8.2 Гц).

Найдено, %: C 60.83; H 6.21; N 23.56. $C_9H_{11}N_3O$. Вычислено, %: C 61.00; H 6.26; N 23.71.

5-Амино-1,3-диэтил-1,3-дигидробензимидазол-2-он (III б). Выход 63 %, т.пл. 175—176 °С (бензол). Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-d_6), δ, м.д.: 1.28 т

(6H, N^1-$CH_2\underline{CH_3}$, N^3-$CH_2\underline{CH_3}$), 3.85 к (4H, N^1-$\underline{CH_2}CH_3$, N^3-$\underline{CH_2}CH_3$), 6.43 д (1H, H^7, *J*=8.2 Гц), 6.52 с (1H, H^4), 6.89 д (1H, H^6, *J*=8.2 Гц).

Найдено, %: C 64.25; H 7.31; N 20.31. $C_{11}H_{15}N_3O$. Вычислено, %: C 64.37; H 7.37; N 20.47.

5-Амино-1,3-дибензил-1,3-дигидробензимидазол-2-он (III в). Выход 67 %, т.пл. 132—134 °C (2-пропанол). Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ, м.д.: 5.10 уш.с (2H, NH_2), 5.20 с (4H, N^1-$\underline{CH_2}C_6H_5$, N^3-$\underline{CH_2}C_6H_5$), 6.29 с (1H, H^4), 6.35 д (1H, H^7, *J*=8.2 Гц), 6.60 д (1H, H^6, *J*=8.2 Гц), 7.32 с (10H, N^1-$CH_2\underline{C_6H_5}$, N^3-$CH_2\underline{C_6H_5}$).

Найдено, %: C 76.46; H 5.74; N 12.63. $C_{21}H_{19}N_3O$. Вычислено, %: C 76.57; H 5.81; N 12.76.

1-(1,3-Диалкил-2-оксо-1,3-дигидробензимидазол-5-ил)-5-оксопирролидин-3-карбоновые кислоты (IV а-в). Смесь 10 ммоль реагента III а–в и 10 ммоль итаконовой кислоты нагревали 2—3 ч при 120—125 °C. Образующийся плав растворяли в спирте и охлаждали. Выпавший осадок отфильтровывали, сушили и перекристаллизовывали из подходящего растворителя.

1-(1,3-Диметил-2-оксо-1,3-дигидробензимидазол-5-ил)-5-оксопирролидин-3-карбоновая кислота (IV а). Выход 74 %, т.пл. 251—253 °C (2-пропанол). Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-d_6), δ, м.д.: 2.83 т (2H, 3-CH_2), 3.26 с (3H, N^1-CH_3), 3.27 с (3H, N^3-CH_3), 4.04 т (2H, 5-CH_2), 7.15 д (1H, H^7, *J*=8.5 Гц), 7.32 д (1H, H^6, *J*=8.5 Гц), 7.48 с (1H, H^4).

Найдено, %: C 57.99; H 5.16; N 14.40. $C_{14}H_{19}N_3O_4$. Вычислено, %: C 58.13; H 5.23; N 14.53.

1-(1,3-Диэтил-2-оксо-1,3-дигидробензимидазол-5-ил)-5-оксопирролидин-3-карбоновая кислота (IV б). Выход 43 %, т.пл. 229—231 °C (2-пропанол). Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-d_6), δ, м.д.: 1.13 т (6H, N^1-$CH_2\underline{CH_3}$, N^3-$CH_2\underline{CH_3}$), 2.68 т (2H, 3-CH_2), 3.26–3.31 м (1H, H^4), 3.79 к (4H, N^1-$\underline{CH_2}CH_3$, N^3-$\underline{CH_2}CH_3$), 3.97 т (2H, 5-CH_2), 7.12 д (1H, H^7, *J*=8.0 Гц), 7.21 д (1H, H^7, *J*=8.0 Гц), 7.43 с (1H, H^4).

Найдено, %: C 60.42; H 5.96; N 13.06. $C_{16}H_{19}N_3O_4$. Вычислено, %: C 60.56; H 6.03; N 13.24.

1-(1,3-Дибензил-2-оксо-1,3-дигидробензимидазол-5-ил)-5-оксопирролидин-3-карбоновая кислота (IV в). Выход 47 %, т.пл. 159—161 °C (*н*-пропанол). Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-d_6), δ, м.д.: 2.81 т (2H, 3-CH_2), 3.25–3.32 м (1H, H^4), 3.94 т (2H, 5-CH_2), 5.13 с (2H, N^1-$\underline{CH_2}C_6H_5$), 5.23 с (2H, N^3-$\underline{CH_2}$-C_6H_5), 7.10 д (1H, H^7, *J*=8.0 Гц), 7.25 д (1H, H^6, *J*=8.0 Гц), 7.36–7.40 м (10H, N^1-$CH_2\underline{C_6H_5}$, N^3-$CH_2\underline{C_6H_5}$), 7.45 с (1H, H^4), 8.06 с (1H, H^4).

Найдено, %: C 70.62; H 5.19; N 9.36. $C_{26}H_{23}N_3O_4$. Вычислено, %: C 70.74; H 5.25; N 9.52.

РЕЗЮМЕ. Алкілуванням 5-нітро-1,3-дигідробензімідазол-2-ону диметилсульфатом, діетилсульфатом та бензилдиметилфеніламонійхлоридом отримано 1,3-диметил-, 1,3-діетил- та 1,3-дибензил-5-нітробензімідазол-2-они. Відновленням останніх з гідразингідратом отримані 1,3-діалкілзаміщені 5-аміно-1,3-дигідробензімідазол-2-они, які при взаємодії з ітаконовою кислотою утворюють 1-(1,3-діалкіл-2-оксо-1,3-дигідробензімідазол-5-іл)-5-оксопіролідин-3-карбонові кислоти. Проведено комп'ютерну оцінку віртуальної біологічної активності синтезованих сполук за допомогою програми PASS.

SUMMARY. The alkylation of 5-nitrobenzimidazol-2-one by dimethylsulphate, diethylsulphate and benzyldimethylphenylammonium chloride lead to 1,3-dimethyl-, 1,3-diethyl- and 1,3-dibenzyl-5-nitro-1,3-dihydrobenzimidazol-2-ones. By boiling theirs with hydrazyne hydrate the 1,3-dialrylderivatives of 5-aminobenzimidazol-2-one are formed. The interaction of aminocompounds with itaconic acide give 1-(1,3-dialkyl-2-oxobenzimidazol-5-yl)-5-oxopyrrolidine-3-carboxylic acids. The computer estimate of virtual biological activity of receiving compounds by program PASS was carried out.

1. *Швайка Ол*. Основи синтезу лікарських речовин та їх проміжних продуктів. -Донецьк, 2004.
2. *Машковский М.Д*. Лекарственные средства. -М.: Новая волна, 2010.
3. *Paytash P.L., Sparow E., Gathe I.C*. // J. Amer. Chem. Soc. -1950. -**72**, № 3. -P. 1415—1419.
4. *Paytash P.L., Thompson M.I., Fykes M.E*. // Ibid. -1952. -**74**, № 18. -P. 4549—4554.
5. *Paytash P.L., Thompson M.I., Claike W.B*. // Ibid. -1954. -**76**, № 13. -P. 3500—3501.
6. *Yao-Hua Wu, Feldkamp R.F*. // J. Org. Chem. -1961. -**26**, № 5. -P. 1519—1524.
7. *Эфрос Л.С., Ельцов А.В*. // Журн. общ. химии. -1957. -**27**, № 1. -С. 127—135.
8. *Эфрос Л.С., Ельцов А.В*. // Там же. -1958. -**28**, № 2. -С. 441—447.

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

Поступила 06.10.2010

УДК 547.582.4:541.128

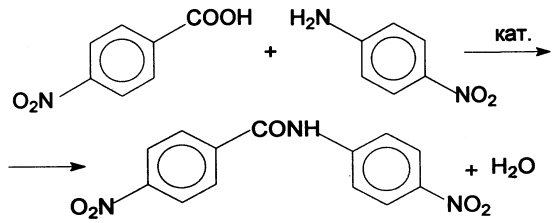
Л.Я. Штейнберг, С.М. Шейн, В.М. Диброва

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА 4,4'-ДИНИТРОБЕНЗАНИЛИДА

Вивчено каталітичну реакцію 4-нітробензойної кислоти з 4-нітроанілином у різних середовищах. Знайдено, що тетрабутоксититан, фосфориста кислота, трьоххлористий фосфор, чотирьоххлористий кремній, тетраетоксисилан, ацетат заліза (II) каталізують отримання 4,4'-динітробензаніліду. Каталітична активність зменьшується у ряді: Ti(IV)> P(III), Fe(II)> Si(IV). Амідування проходить з відносно високим виходом в інтервалі температур 169—213 °С у середовищі псевдокумолу, *н*-декану, керосину, трихлорбензолу. При температурі вище 174 °С разом з основною реакцією здійснюються процеси окиснення, які знижують у цілому вихід 4,4'-динітробензаніліду.

4,4'-Диаминобензанилид — важный промежуточный продукт в синтезе красителей, мономеров для термостойких полимеров [1, 2]. Его получают из 4,4'-динитробензанилида (ДНБА), восстанавливая нитрогруппы последнего до аминогрупп различными методами. Традиционный способ производства самого ДНБА включает синтез из 4-нитробензойной кислоты (ПНБК) 4-нитробензоилхлорида и его конденсацию с 4-нитроанилином (ПНА) [1, 3]. Хорошо известны недостатки такого метода: применение стехиометрических количеств, а зачастую, избытка конденсирующих агентов (фосген или тионилхлорид), сильная коррозия оборудования, образование ряда побочных продуктов, большое количество отходов [4]. Поэтому разработка новых методов синтеза ДНБА является актуальной задачей.

Цель настоящей работы — изучение каталитической реакции 4-нитробензойной кислоты с 4-нитроанилином, синтез ДНБА с высоким выходом, минуя стадию образования 4-нитробензоилх[illegible]



ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. ПНБК, ПНА, тетрабутоксититан (ТБТ), мезитилен, хлорбензол, *о*-ксилол, *о*-хлортолуол, псевдокумол, *н*-декан, 1,2,4-трихлорбензол, треххлористый фосфор, фосфористую кислоту очищали и использовали,і как в работах [5—7]. Керосин промывали серной кислотой, водой, щелочью, снова водой, обрабатывали активированным углем, фильтровали, сушили над сульфатом натрия. Четыреххлористый кремний, тетраэтоксисилан, хлороформ, трихлорметилсилан, ацетат железа (II) классификации ч., техническое хлорное железо использовали без предварительной очистки.

Хроматографический анализ смесей и определение чистоты полученных проуктов проводили на пластинах Silufol UV-254, элюент — бинарные смеси ацетон—гексан, изопропанол—бензол, проявление в УФ-свете.

ИК-спектры записывали на приборе UR-20 в таблетках KBr.

Получение 4,4'-динитробензанилида. В колбу, снабженную термометром, мешалкой, трубкой для подачи азота, насадкой Дина–Старка и обратным холодильником, загружали 6 г (35.9 ммоль) ПНБК, 4.72 г (34.17 ммоль) ПНА, 70 см^3 растворителя, нагревали в течение 0.5 ч до температуры, ниже на 5—10 °С температуры реакции (температуры кипения растворителя), добавляли 0.684 ммоль катализатора, нагревали массу до кипения в течение 5 мин и выдерживали при этой температуре. При проведении ацилирования в токе азота последний подавали через трубку над реакционной массой в момент начала ее нагрева. При использовании в качестве растворителя трихлорбензола насадку Дина–Старка оставляли пустой.

После окончания выдержки массу охлаждали, отгоняли растворитель в вакууме, осадок промывали 3х80 мл 5—10 %-го водного раствора аммиака, 60 мл воды, фильтровали. Из аммиачного фильтрата упариванием выделяли аммиачную соль непрореагировавшей ПНБК. Остаток на фильтре промывали горячей водой, отделяя не вступивший в реакцию ПНА, сушили. При необходимости для очистки промывали выделенный осадок хлороформом. Получали продукт с т.пл. 272—274 °С

© Л.Я. Штейнберг, С.М. Шейн, В.М. Диброва, 2011

(согласно [1] 272—273 °С).

В ИК-спектре синтезированного ДНБА отмечали следующие пики ($см^{-1}$): 1310, 1380 (нитрогруппа); 3360 (вторичная N–H группа), 1680 (карбонильная группа) [8].

Исходя из массы выделенного продукта и аммиачной соли ПНБК, рассчитывали выход ДНБА. Точность измерений составляла ± 2.5 % абс.

В качестве катализаторов синтеза ДНБА были выбраны ТБТ, треххлористый фосфор, фосфористая кислота, использованные нами ранее для каталитического ацилирования анилина замещенными бензойными кислотами, в том числе и для получения анилида 4-нитробензойной кислоты [5, 6]. ТБТ, как и в работе [9], был активирован водой при хранении.

Кроме упомянутых выше катализаторов, использовали также соединения железа, показавшие хорошую эффективность в синтезе ДНБА из 4-нитробензоилхлорида и ПНА [3]. Ряд новых катализаторов на основе кремния ранее успешно применялся для высокотемпературного синтеза амидов карбоновых кислот, полиамидов [4, 10].

В работе [7] показано, что ПНА обладает относительно низкой реакционной способностью при каталитическом взаимодействии с бензойной кислотой в присутствии ТБТ в *о*-ксилоле при 145 °С: выход 4'-нитробензанилида составил всего лишь 25 % за 22 ч. Поэтому для синтеза ДНБА были выбраны более высококипящие, чем *о*-ксилол, растворители, в которых ранее получены с относительно высоким выходом бензанилид и 4-нитробензамид [11, 12]. Результаты опытов по получению ДНБА представлены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Получение 4,4'-динитробензанилида

Опыт	Условия реакции				Выход ДНБА, %
	Катализатор	Растворитель	*T*, °С	τ, ч	
1	$Ti(BuO)_4$	Хлорбензол	132	14	7.5
2	$Ti(BuO)_4$	*о*-Ксилол	145	14	14
3	$Ti(BuO)_4$	*о*-Хлортолуол	155	14	26.5
4	$Ti(BuO)_4$	Мезитилен	164	14	47.7
5	$Ti(BuO)_4$	Псевдокумол	169	14	60.1
6	$Ti(BuO)_4$	*н*-Декан	174	12	80.2
				14	97(2)[а]
7	$Ti(BuO)_4$	*н*-Декан	174	12	81[б]
8	$Ti(BuO)_4$	*н*-Декан	174	12	81[в]
9	$Ti(BuO)_4$	Керосин	193	14	60.3
10	$Ti(BuO)_4$	Керосин	193	14	61[б]
11	$Ti(BuO)_4$	Трихлорбензол	213	14	75
12	$Ti(BuO)_4$	Трихлорбензол	213	14	76[б]
13	H_3PO_3	*о*-Хлортолуол	155	16.5	9
14	H_3PO_3	Трихлорбензол	213	14	70
				17	85
15	PCl_3	Трихлорбензол	231	17	68
16	$Si(EtO)_4$	Трихлорбензол	213	14	43.8
17	$Si(CH_3)Cl_3$	Трихлорбензол	213	14	14(3)[а]
18	$SiCl_4$	Трихлорбензол	213	14	49.0
19	$Fe(AcO)_2 \cdot 4H_2O$	Трихлорбензол	213	14	69
20	$FeCl_3$	Трихлорбензол	213	14	33[г]

[а] В скобках указан выход в некаталитической реакции; [б] опыты проведены в токе азота; [в] постепенная придача ПНБК в течение 10 ч; [г] кроме ДНБА, выделено 14.43 г неидентифицированных продуктов.

Исследовано взаимодействие ПНБК с ПНА в различных кипящих растворителях в интервале температур 132—213 °С в присутствии ТБТ (табл. 1, опыты 1—12). Показано, что последний катализирует образование ДНБА. Установлено, что воспроизводимые результаты по выходу ДНБА получаются только при интенсивной отгонке образующейся воды в насадку Дина–Старка за счет кипения растворителя, как и в катализируемом ТБТ синтезе бензанилида [11]. Ранее [13] показано, что снижение выхода бензанилида при неинтенсивном кипячении реакционной массы (раствора бензойной кислоты и анилина в *о*-ксилоле) связано с обратимой дезактивацией ТБТ выделяющейся водой и исчезает при возврате к режиму интенсивного кипячения и отгонки воды. Из реакционной массы, кроме ДНБА, выделены непрореагировавшие исходные вещества — ПНА и ПНБК.

Наблюдается осмоление — появление черной окраски первоначально коричневой реакционной массы, особенно при проведении ацилирования при относительно высокой температуре: в декане, керосине, трихлорбензоле. При этом целевой продукт образуется с примесями и пониженной температурой плавления. Осмолению подвергается именно ПНА. При кипячении в *н*-декане отдельно ПНБК, ДНБА, ПНА только последний дает осмоление и изменение окраски от коричневой до черной.

Ранее [7] при изучении ацилирования замещенных анилинов бензойной кислотой в присутствии ТБТ в *о*-ксилоле показано, что осмолению за счет взаимодействия с кислородом воздуха подвержены более основные, чем анилин, амины, и его удается избежать при проведении реакции в токе азота.

Однако при кипячении ПНБК с ПНА в присутствии ТБТ в токе азота (табл. 1, опыты 7, 10, 12) осмоление не исчезло, а значения выхода ДНБА близки к полученным в опытах, проведенных в воздушной атмосфере (табл. 1, опыты 6, 9, 11).

Не исключено, что окислительные процессы протекают не только за счет взаимодействия аминогруппы ПНА с кислородом воздуха, но и реакции с другими возможными окислителями. Известно, например, что нитробензойные кислоты и ДНБА применяются в качестве окислителей различных серосодержащих соединений, а процессы окисления при этом протекают интенсивно даже в токе азота [14].

Каталитическое ацилирование проводится в гетерофазной системе, поскольку в реакционной массе имеется несколько фаз: твердая фаза, расплав исходных веществ и продуктов реакции, кипящий раствор. Визуально отмечено, что ПНА и ДНБА плохо растворимы, даже в кипящих растворителях. Так, например, установлено, что растворимость ПНА (в г/мл) в декане, керосине, трихлорбензоле составляет, соответственно, всего лишь 0.01, 0.001 и 0.43.

Отдельными опытами показано (табл. 1, опыт 8), что при постепенном добавлении ПНБК в течение всего времени протекания реакции выход ДНБА сопоставим с выходом, полученным при первоначальной 100 %-й загрузке ПНБК (опыт 7). Не исключено, что каталитическое ацилирование протекает в одной из фаз, например, в растворе, при относительно небольших и постоянных концентрациях реагирующих веществ.

Для полуколичественной оценки влияния температуры на скорость протекания каталитической реакции изучена кинетика накопления ДНБА во времени при проведении каталитического ацилирования в псевдокумоле и *н*-декане (рис. 1).

Ранее [15], при изучении родственного процесса — ацилирования ПНА бензойной кислотой, в расплаве в интервале температур 180—220 °С (фактически в постоянно изменяющейся по ходу реакции среде) получены относительно простые кинетические закономерности как для реакции второго порялка в растворах и отмечено подчинение зависимости скорости образования 4'-нитробензанилида от температуры уравнению Аррениуса. Поэтому изучение кинетики накопления ДНБА в гетерофазной системе мы считаем вполне корректным.

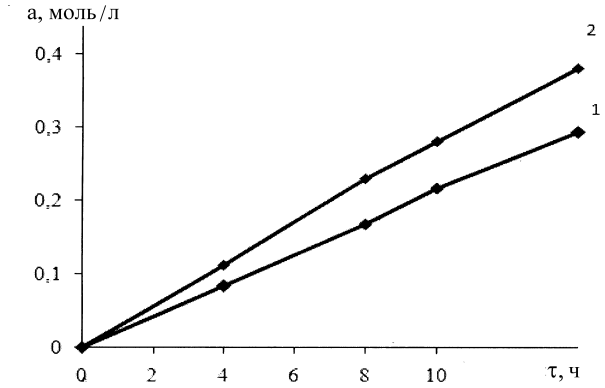


Рис. 1. Зависимость выхода ДНБА от времени τ, ч. Растворитель: *1* – псевдокумол, 169 °С; *2* – *н*-декан, 174 °С.

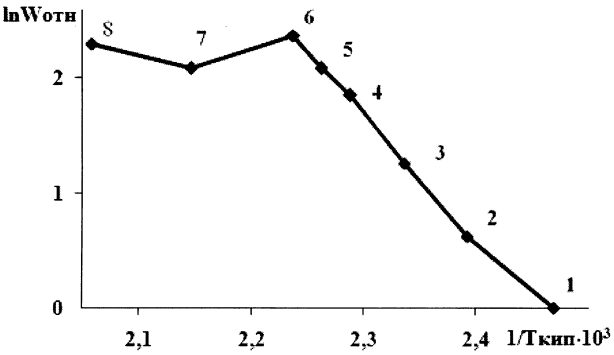


Рис. 2. Зависимость логарифма относительной начальной скорости образования ДНБА от величины обратной температуры $1/T_{кип}$. Растворитель: *1* — хлорбензол; *2* — *о*-ксилол; *3* — *о*-хлортолуол; *4* — мезитилен; *5* — псевдокумол; *6* — *н*-декан; *7* — керосин; *8* — трихлорбензол.

Как видно из рис. 1, кинетические кривые выходят из начала координат и прямолинейны до степени превращения (60—65 %) ПНБК. С учетом относительно невысокой точности и сложности проводимых кинетических измерений значения начальных скоростей накопления ДНБА в различных растворителя рассчитывали как средние w_0 (моль·л$^{-1}$·ч$^{-1}$) по формуле [16]:

$$w_0 = (c_0 \cdot a)/(100 \cdot \tau),$$

где c_0 — начальная концентрация ПНБК (моль·л$^{-1}$), a — выход ПНБА (%) при степени превращения 60—65 %, τ — время реакции (ч).

На рис. 2 представлена зависимость логарифма w_0 как относительной величины от обратной температуры (относительные начальные скорости рассчитывали по отношению к начальной скорости в среде кипящего хлорбензола при равных концентрациях ПНБК, ПНА и ТБТ). При ее построении, как и ранее [11] для катализируемого ТБТ взаимодействия анилина с бензойной кислотой, допускали рассмотрение используемых кипящих растворителей с относительно низкой полярностью (последняя меняется в узком интервале от 1.81 для *н*-декана до 3.98 для трихлорбензола [17, 18]) как один растворитель.

Как видно из рис. 2, несмотря на гетерофазность реакционной массы и различную полярность растворителей, зависимость логарифма начальной скорости от величины обратной температуры линейна в интервале температур 132—174 °С (точки 1—6) и хорошо описывается регрессионным уравнением (коэффициент корреляции 0.96):

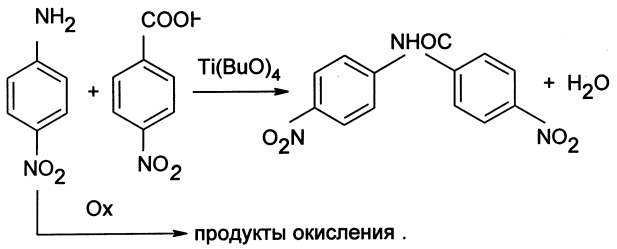
$$\ln w_{отн} = 25.70 - 10442/T_{кип} .$$

При дальнейшем росте температуры (проведение амидирования в керосине при 193 °С и в трихлорбензоле при 213 °С) наблюдается снижение скорости реакции, и такая корреляция отсутствует.

Отсутствие линейной аррениусовской зависимости при получении ДНБА во всем интервале температур, аналогичной наблюдаемой зависимости для реакции бензойной кислоты с ПНА [15], может быть связано с интенсивным протеканием наряду с реакцией амидирования окислительных процессов [19], особенно при температуре выше 174 °С. Не исключено, что образующиеся в результате окисления ПНА побочные продукты снижают каталитическую активность ТБТ.

На основании данных по окислению более основных, чем анилин, аминов кислородом воздуха при их каталитическом ацилировании бензойной кислотой [7] и ПНА в изучаемой реакции можно дополнить схему каталитического взаимодействия ПНА с ПНБК. Поскольку такой процесс проводится только при повышенных температурах, наряду с основной реакцией образования ДНБА всегда протекают процессы окисления ПНА. Внешними окислителями (Ox) в таких процессах могут выступать как кислород воздуха, так и отдельные компоненты реакционной массы, в частности, исходные вещества, ДНБА, содержащие нитрогруппы (см. схему).

Не исключено, что катализаторы ацилирования, особенно на основе переходных металлов, например, ТБТ (известна роль алкоголятов титана как переносчиков кислорода при окислении олефинов [20]), хлорное железо могут также проявлять свойства и катализаторов окисления.



По регрессионным уравнениям, приведенным выше и в работе [11], можно посчитать энергию активации (E_a) для реакций ПНБК с ПНА и бензойной кислоты с анилином, катализируемых ТБТ (табл. 2, реакции (1), (2)). Для сравнения приведены значения энергии активации для некаталитического ацилирования ПНА и анилина бензойной кислотой в расплаве (табл. 2, реакции (3), (4)).

Т а б л и ц а 2

Значение энергии активации для реакций амидообразования

Реакция образования амида	E_a, кДж/моль	Литература
ПНБК + ПНА, катализ ТБТ (1)	40	—
Бензойная кислота + анилин, катализ ТБТ (2)	55	[11]
Бензойная кислота + ПНА (3)	44 ± 7	[15]
Бензойная кислота + анилин (4)	83 ± 3	[15]

Как видно из табл. 2, применение катализа уменьшает энергию активации, особенно существенно в реакции с анилином. С относительно более низкой энергией активации протекают процессы ацилирования ПНА. Кроме ТБТ, эффективными катализаторами синеза ДНБА оказались соединения фосфора (табл. 1, опыты 13—15) и кремния (табл. 1, опыты 16—18).

Известно применение в синтезе амидов карбоновых кислот хлорсодержащих конденсирующих агентов — треххлористого фосфора и четыреххлористого кремния, используемых в стехиометрических количествах для образования реакционноспособных хлорангидридов карбоновых кислот [21]. Успешное использование этих же соединений в значительно меньших количествах, а также фосфористой кислоты и тетраэтоксисилана, вообще не содержащих

атомов галогена, в синтезе ДНБА указывает на то, что наличие хлора в составе молекул катализатора не является обязательным для протекания катализа.

ДНБА с относительно высоким выходом образуется также при катализе диацетатом железа (табл. 1, опыт 19). В то время как в присутствии хлорного железа (опыт 20) наряду с ДНБА получена смесь неидентифицированных продуктов (данные хроматографического анализа) с высокой температурой плавления (300—325 °С). По-видимому, хлорное железо катализирует не только образование ДНБА, но и протекание других побочных процессов. Судя по относительно высокой массе выделенных продуктов, в реакцию вовлечены не только ПНБК и ПНА, но и трихлорбензол.

В целом каталитическая активность уменьшается в ряду: Ti(IV) > P(III), Fe(II) > Si(IV) .

Таким образом, найдены каталитические системы (ТБТ, фосфористая кислота, треххлористый фосфор, тетраэтоксисилан, тептрахлорсилан, диацетат железа) для прямого синтеза ДНБА. Реакция лучше протекает в малополярных растворителях в интервале температур 169—213 °С. Это позволяет исключить применение фосгена или тионилхлорида и предварительный перевод ПНБК в 4-нитробензоилхлорид.

РЕЗЮМЕ. Изучена каталитическая реакция 4-нитробензойной кислоты с 4-нитроанилином в различных средах. Найдено, что тетрабутоксититан, фосфористая кислота, треххлористый фосфор, четыреххлористый кремний, тетраэтоксисилан, ацетат железа (II) катализируют образование 4,4'-динитробензанилида. Каталитическая активность уменьшается в ряду: Ti(IV) > P(III), Fe(II) > Si(IV). Амидирование проходит с относительно высоким выходом в интервале температур 169—213 °С в среде псевдокумола, *н*-декана, керосина, трихлорбензола. При температуре выше 174 °С наряду с основной реакцией протекают процессы окисления, снижающие в целом выход 4,4'-динитробензанилида.

SUMMARY.The catalytic reaction of 4-nitrobenzoic acid with 4-nitroaniline in the different solvents was investigated. It was determined that tetrabutoxytitan, phosphorous acid, phosphorus trichloride, tetrachlorosilane, tetraethoxysilane, ferric (II) acetate catalyze the 4,4'-dinitrobenzanilides production. The catalytic activity is decreased in the row: Ti(IV) > P(III), Fe(II) > Si(IV). The amidation proceeds with the relatively high yield at the temperature nearly 169—213 °C in the medium of pseudocumole, *n*-decane, kerosine, trichlorobenzene. At the temperature above then 174 °C together with the main reaction the oxidation processes take place and increase the yield of the 4,4'-dinitrobenzanilide.

1. *Simu G.M., Chicu S.A., Morins N.* // Turk. J. Chem. -2004. -**28**. -P. 579—586.
2. *Moore J.A., Kaur S.* // Macromolecules. -2000. -**33**, № 10. -P. 3585—3589.
3. *Вулах Е. Л., Морозова В. Я., Шекутьева Л. Ф. и др.* // Тез.докл. II Всесоюз. конф. "Современное состояние и перспективы развития синтеза мономеров для термостойких полимерных материалов". -М.: НИИТЭХИМ, 1984.
4. *Лейтман Я.И., Певзнер М.С.* // Журн. прикл. химии. -1963. -**36**, № 3. -С. 632—639.
5. *Штейнберг Л. Я., Бойко В. Д., Кондратов С. А. и др.* // Журн. орган. химии. -1992. -**28**, № 5. -С. 1034—1038.
6. *Штейнберг Л.Я., Кондратов С.А., Шейн С.М.* // Там же. -1988. -**24**, № 9. -С. 1968—1972.
7. *Штейнберг Л.Я., Кондратов С.А., Шейн С.М.* // Там же. -1989. -**25**, № 9. -С. 1945—1949.
8. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры молекул. -М.: Изд-во иностр. лит., 1957.
9. *Штейнберг Л. Я., Кондратов С. А., Шейн С. М. и др.* // Кинетика и катализ. -1999. -**40**, № 4. -С. 566—571.
10. *Пат. 4719285, США, МКИ C08G 69/00; C08G 69/28.* -Опубл. 1988.
11. *Штейнберг Л.Я., Кондратов С.А., Шейн С.М.* // Журн. орган. химии. -2005. -**41**, № 2. -С. 312—313.
12. *Штейнберг Л.Я.* // Журн. прикл. химии. -2005. -**78**, № 10. -С. 1745—1747.
13. *Штейнберг Л Я., Кондратов С.А., Шейн С.М., Маршалова В.В.* // Кинетика и катализ. -2007. -**48**, № 5. -С. 1—4.
14. *Пат. 5086128, США, МКИ C08G 75/00; C08G 75/02; C08J 5/18.* -Опубл. 1992.
15. *Маслош В.З., Часнык О.Ф., Кудюков Ю.П., Игнаткина Т. Р.* // Изв. вузов. Хим. и хим. технология -1983. -**26**, № 7. –С. 794—798.
16. *Панченков Г.М., Лебедев В.П.* Химическая кинетика и катализ. Уч. пособие для вузов. -М.: Химия, 1985.
17. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Туж Э.* Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. -М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
18. *Ахадов Я.Ю.* Диэлектрические свойства чистых жидкостей. -М.: Изд-во стандартов, 1972.
19. *Шмид Р., Сапунов В.Н.* Неформальная кинетика. -М.: Мир, 1985.
20. *Adam W., Griesbeck A., Staab E.* // Tetr. letter. -1986. -**27**, № 25. -P. 2832—2842.
21. *Ворожцов Н.Н.* Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей. -М.: ГОНТИ ХЛ, 1955.

Институт химической технологии и промышленной экологии, Рубежное

Поступила 22.07.2010