

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 7

Том 77
июль
2011

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

- ШУЛЬГА С.В., СЕВЕРИНІВСЬКА О.В., ВАРЗАЦЬКИЙ О.А., ПОКРОВСЬКИЙ В.А., ВОЛКОВ С.В.
Мас-спектрометрія (MALDI) макробіциклічних трисдіоксиматів заліза (II) 3
- БАРДІН О.І., ДАШКЕВИЧ М., БЕЛАН Б.Д., МАНЯКО М., КОВАЛЬ Л.Б., ГЛАДИШЕВСЬКИЙ Р.Є.
Взаємодія компонентів у системі $Tm-Fe-Si$ при 800 °C 7
- ТАРАСЕВИЧ Ю.І., АКСЕНЕНКО Є.В., ПОЛЯКОВ В.О. Вивід узагальненого рівняння Ленгмюра
і його застосування для опису гідратації активних центрів Mn -кліноптилоліту 15
- ШИШКІНА С.М., ГАЛАГАН Р.Л., МІНАЄВ Б.П. УФ-спектроскопія і квантово-хімічне моделю-
вання хемосорбційного комплексу паладій (II) гідроксиду з цитрат-іоном 20
- АНТРАПЦЕВА Н.М., ТКАЧОВА Н.В. Синтез твердого розчину гідратованих дифосфатів
 $Co(II)$ і $Mn(II)$ 28
- БАРЧІЙ І.Є., КОЗЬМА А.А. Фазові рівноваги у квазіпотрійній системі $Tl_4SnSe_4-TlBiSe_2-$
 Tl_9BiSe_6 32

Електрохімія

- ТУЛЬСЬКИЙ Г.Г., БАЙРАЧНИЙ В.Б., МУРАТОВА О.М., СМІРНОВ О.О. Кінетика суміщених проце-
сів на аноді з комбінованим окисно-металевим покриттям у розчинах сульфатної кислоти 38
- КОЗІН В.Х. Утворення гідридів при катодній поляризації олова в розчинах сірчаної кислоти 41

Аналітична хімія

- ЛЕОНЕНКО І.І., АЛЕКСАНДРОВА Д.І., СГОРОВА А.В., АНТОНОВИЧ В.П., КАРАСЬОВ О.О. Новий
комплекс тербію (III) в якості флуоресцентного зонду на бичачий сироватковий альбумін 50
- ДОРОЩУК В.О., МЕЖУСВА М.С., ЛЕЛЮШОК С.О., КУЛІЧЕНКО С.А. Атомно-абсорбційне виз-
начення цинку та мангану в природних водах з попереднім міцелярно-екстракційним
концентруванням 57

Органічна хімія

- ЯГУПОЛЬСЬКИЙ Л.М., ЧЕРНЕГА О.І., РЯБИЦЬКИЙ А.Б., ГЕРАСЬОВ О.О., КАЧКОВСЬКИЙ О.Д.,
ЯГУПОЛЬСЬКИЙ Ю.Л. Електронна будова та спектри поглинання карбо- і дикарботіаціанідів
з повністю фторованим поліметинним ланцюгом 62
- ПОНОМАРЕНКО С.П., БОРОВИКОВ Ю.Я., СИВАЧЕК Т.С. Електричні властивості та протонно-
донорна здатність α -кетоглутарової кислоти 68

Бібліотека Інституту
загальної та неорганічної
хімії Академії наук України

Інв. №

Содержание

Неорганическая и физическая химия

ШУЛЬГА С.В., СЕВЕРИНОВСКАЯ О.В., ВАРЗАЦКИЙ О.А., ПОКРОВСКИЙ В.А., ВОЛКОВ С.В. Масс-спектрометрия (MALDI) макробикалических трисдиоксиматов железа (II)	3
БАРДИН О.И., ДАШКЕВИЧ М., БЕЛАН Б.Д., МАНЯКО М., КОВАЛЬ Л.Б., ГЛАДЫШЕВСКИЙ Р.Е. Взаимодействие компонентов в системе $Tm-Fe-Si$ при $800^\circ C$	7
ТАРАСЕВИЧ Ю.И., АКСЕНЕНКО Е.В., ПОЛЯКОВ В.Е. Вывод обобщенного уравнения Ленгмюра и его применение для описания гидратации активных центров Mn -клиноптилолита	15
ШИШКИНА С.Н., ГАЛАГАН Р.Л., МИНАЕВ Б.Ф. УФ-спектроскопия и квантово-химическое моделирование хемосорбционного комплекса палладий (II) гидроксида с цитрат-ионом	20
АНТРАПШЕВА Н.М., ТКАЧЕВА Н.В. Синтез твердого раствора гидратированных дифосфатов $Co(II)$ и $Mn(II)$	28
БАРЧИЙ И.Е., КОЗЬМА А.А. Фазовые равновесия в квазитройной системе $Tl_4SnSe_4-TlBiSe_2-Tl_9BiSe_6$	32

Электрохимия

ТУЛЬСКИЙ Г.Г., БАЙРАЧНЫЙ В.Б., МУРАТОВА Е.Н., СМЕРНОВ А.А. Кинетика совмещенных процессов на анодах с комбинированным оксидно-металлическим покрытием в растворах сульфатной кислоты	38
КОЗИН В.Ф. Образование гидридов при катодной поляризации олова в растворах серной кислоты	41

Аналитическая химия

ЛЕОНЕНКО И.И., АЛЕКСАНДРОВА Д.И., ЕГОРОВА А.В., АНТОНОВИЧ В.П., КАРАСЕВ А.А. Новый комплекс тербия (III) в качестве флуоресцентного зонда на бычий сывороточный альбумин	50
ДОРОЩУК В.А., МЕЖУЕВА М.С., ЛЕЛЮШОК С.А., КУЛИЧЕНКО С.А. Атомно-абсорбционное определение цинка и марганца в природных водах с предварительным мицеллярно-экстракционным концентрированием	57

Органическая химия

ЯГУПОЛЬСКИЙ Л.М., ЧЕРНЕГА О.И., РЯБИЦКИЙ А.Б., ГЕРАСЕВ А.А., КАЧКОВСКИЙ А.Д., ЯГУПОЛЬСКИЙ Ю.Л. Электронное строение и спектры поглощения карбо- и дикарботиацининов с полностью фторированной полиметиновой цепью	62
ПОНОМАРЕНКО С.П., БОРОВИКОВ Ю.Я., СИВАЧЕК Т.Е. Электрические свойства и протонодонорная способность α -кетоглutarовой кислоты	68

УДК 543.51 + 546.722

С.В. Шульга, О.В. Севериновская, О.А. Варзацкий, В.А. Покровский, С.В. Волков

**МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ (MALDI)
МАКРОБИЦИКЛИЧЕСКИХ ТРИСДИОКСИМАТОВ ЖЕЛЕЗА (II)**

Методом MALDI MS исследованы особенности ионизации ряда макробициклических трисдиоксиматов железа (II) (клатрохелатов). Зарегистрирован эффект образования псевдомолекулярных ионов клатрохелатов в результате ион-молекулярной ассоциации с катионами щелочных металлов, предложено применение ион-образующих добавок к традиционно используемым матрицам, что позволило получить спектры веществ, не ионизирующихся в обычных матрицах. Рассмотрены особенности ионизации комплексов, содержащих различные функциональные группы в присутствии ион-образующих добавок.

ВВЕДЕНИЕ. Масс-спектропия является важным физико-химическим методом исследования реакций синтеза и модификации макроциклических соединений. В процессах темплатного синтеза клатрохелатов нередко образуются ЯМР-неразличимые и хроматографически трудно разделяемые смеси, в силу чего применение масс-спектроскопических методов необходимо для однозначной идентификации продуктов синтеза. В отличие от других методов ионизации, таких как электроспрей-ионизация (ESI), бомбардировка быстрыми атомами (FAB) и плазменная десорбция/ионизация (PADI), метод MALDI MS позволяет получить воспроизводимые информативные спектры макробициклических комплексов различной природы и функциональности [I–IV] в рутинном эксперименте.

При исследовании нового класса полигалогензамещенных клатрохелатов нами было обнаружено, что, в отличие от ранее изученных клатрохелатов с донорными заместителями, эти макроциклические соединения, содержащие акцепторные заместители, не дают информативных MALDI масс-спектров в стандартных условиях. Сигнал, соответствующий молекулярному иону M^+ , обладает низкой интенсивностью или отсутствует, наблюдается интенсивная фрагментация и присутствуют пики псевдомолекулярных ассоциатов $[M+Na^+]^+$, $[M+K^+]^+$.

Мы предположили, что присутствие в пробе дополнительного источника катионов приведет к увеличению ионообразования в результате ион-молекулярной ассоциации, что позволит идентифицировать соединения, не образующие молекулярных ионов в обычных условиях. С этой целью

проведены серии экспериментов 1–4 с применением различных матриц и ионных добавок в различных режимах регистрации сигнала.

Для определения закономерностей процесса ионизации нами был изучен ряд клатрохелатов I–IV, отличающихся зарядом комплекса и электродонорными свойствами заместителей в реберных фрагментах. В этом ряду клатрохелат I является катионным комплексом, вещества II–VI — внутрикомплексные соединения. Клатрохелаты II–IV, изученные нами ранее, содержат электродонорные заместители и хорошо ионизируются. Комплексы V–VI — галогензамещенные клатрохелаты, плохо ионизируются в стандартных условиях MALDI MS.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Исследованные клатрохелаты I–VI (рис. 1) получены по методикам, описанным в работах [3–5]. Исходные (стоковые) растворы клатрохелатов готовили в хлористом метиле и ацетонитриле (HPLC Grade, Sigma-Aldrich) с концентрацией 2 ммоль/л. В качестве ионизирующего агента был использован тетрафенилборат натрия (Sigma-Aldrich). Матрицами служили 2,5-дигидроксibenзойная кислота и паранитроанилин (Fluka). Исходные растворы матриц и тетрафенилбората натрия готовили в ацетонитриле (HPLC Grade, Sigma-Aldrich) с концентрацией 2 ммоль/л.

Масс-спектрометрические измерения проводили в четырех сериях экспериментов.

Серия 1 — спектрометрию ряда I–VI осуществляли без использования матриц LDI MS. Стоковый раствор клатрохелата разбавляли до концентраций 20, 50, 200 мкмоль/л, 5 мкл полученного ана-

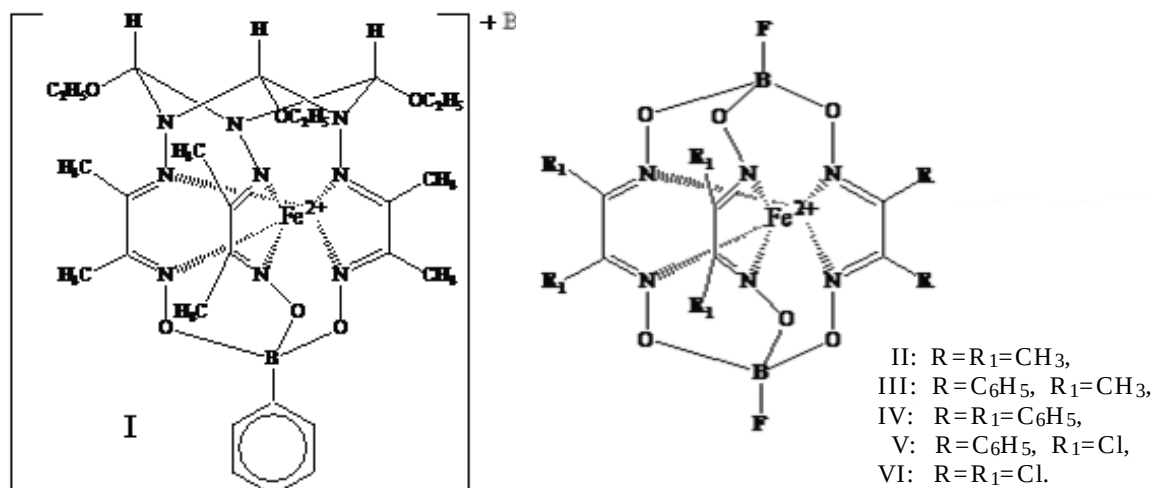


Рис. 1. Структура исследованных клатрохелатов.

лита наносили на стандартную стальную подложку и высушивали при комнатной температуре.

Серия 2 — ряд клатрохелатов изучали методом MALDI MS, с использованием матриц паранитроанилина и 2,5-дигидроксibenзойной кислоты. Стоковые растворы клатрохелатов (объемом 10 мкл) смешивали с раствором матрицы в соотношении 1:10, разбавляли хлористым метиленом до концентрации клатрохелата 20, 50, 200 мкмоль/л, 5 мкл полученного анализа наносили на стандартную стальную подложку и высушивали при комнатной температуре.

Серия 3 проведена аналогично серии 2, с добавлением ионобразующего соединения — тетрафенилбората натрия, совместно с матрицами паранитроанилина и 2,5-дигидроксibenзойной кислоты. Подготовку пробы осуществляли так: к 10 мкл стокового раствора клатрохелата добавляли 20 мкл раствора тетрафенилбората натрия, затем доливали 100 мкл раствора матрицы, разбавляли хлористым метиленом до концентрации клатрохелата 20, 50, 200 мкмоль/л, 5 мкл полученного анализа наносили на стандартную стальную подложку и высушивали при комнатной температуре.

Серия 4 выполнена аналогично серии 1, с применением тетрафенилбората натрия в качестве ионобразующей матрицы, без добавления стандартных матриц паранитроанилина и 2,5-дигидроксibenзойной кислоты. К 10 мкл исходного раствора клатрохелата добавляли 20 мкл тетрафенилбората натрия, разбавляли хлористым метиленом до концентрации клатрохелата 20, 50, 200 мкмоль/л, 5 мкл полученного анализа наносили на стандартную стальную подложку и высушивали при ком-

натной температуре.

Масс-спектрометрические измерения проводили на приборе Autoflex II (Bruker Daltonics, Германия), оборудованном азотным лазером ($\lambda = 337$ нм), с использованием программного обеспечения Flexcontrol 2.2 (Bruker Daltonics, Германия). Прибор калибровали по фуллерену C_{60} ($M^+ = 720.0$ Да, Merck, США). Для обработки спектров использовали программное обеспечение mMass и Bruker DataAnalysis. Эксперименты проводили в линейном (LP) и рефлектронном (RP) режимах с регистрацией отрицательных и положительных ионов. Экспериментальные данные (отношения масса/заряд, ионные токи наиболее интенсивных сигналов и относительные интенсивности сигнал/шум пиков клатрохелатов I–VI) выборочно приведены в таблице.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Оксимгидразонатный комплекс I является ионным соединением. Во всех сериях экспериментов наблюдался один интенсивный мультиплет катиона массой $M^+ = 653.7$ а.е.м. (рис. 2). Образования ассоциатов не обнаружено. Интенсивность молекулярного иона мало зависит от применяемой матрицы и ионобразующих добавок. Определен путь ионизации — диссоциация ионного комплекса.

Трисдиоксиматные комплексы железа (II) (рис. 1, II–VI), содержащие электронодонорные заместители, в первой серии экспериментов образуют интенсивные мультиплеты M^+ (458, 830, 706 а.е.м.), ассоциация с катионами выражена слабо (рис. 3). В отрицательной области регистрации ионов для серии 1 интенсивность пиков ниже, ухудшается соотношение сигнал/шум. Спектрометрия клатрохелатов II–IV с применением матрицы паранитро-

Интенсивность сигналов серий 1–4

Соедине ние	m/z ($I_{[M]^+}$)	m/z ($I_{[M+Na^+]^+}$)	$I_{отн}, \%$			
			серия 1	серия 2	серия 3	серия 4
I	652 (590)	675 (0)	$6.3 \cdot 10^5$	$7.9 \cdot 10^5$	$5.9 \cdot 10^5$	$5.3 \cdot 10^5$
II	458 (203)	481 (460)	$2.0 \cdot 10^4$	$6.6 \cdot 10^5$	$4.6 \cdot 10^5$	$4.2 \cdot 10^5$
III	830 (493)	853 (167)	$3.8 \cdot 10^4$	$6.5 \cdot 10^5$	$4.9 \cdot 10^5$	$3.8 \cdot 10^5$
IV	706 (177)	729 (850)	$1.3 \cdot 10^5$	$8.8 \cdot 10^5$	$8.5 \cdot 10^5$	$7.3 \cdot 10^5$
V	747 (70)	770 (707)	$7.0 \cdot 10^4$	$1.2 \cdot 10^5$	$7.7 \cdot 10^5$	$6.4 \cdot 10^5$
VI	656 (0)	679 (0)	0	0	0	0
VI*	656 (980)		$1.1 \cdot 10^4$	$9.8 \cdot 10^5$	$9.7 \cdot 10^5$	$3.8 \cdot 10^4$

* Данные m/z ($I_{[M]}^-$) приведены для режима регистрации отрицательных ионов.

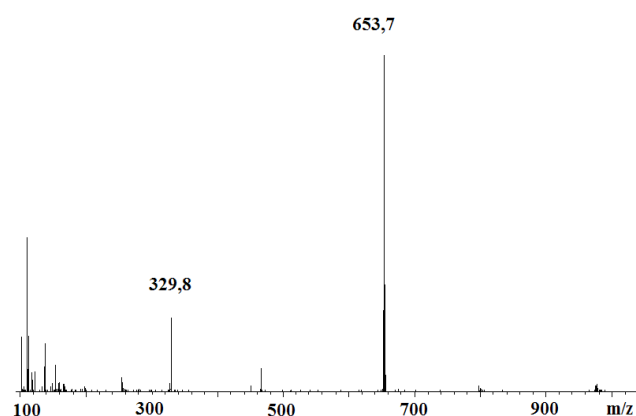


Рис. 2. Масс-спектр оксимгидразонатного комплекса железа (II), полученный методом LDI (серия 1) в положительном режиме регистрации ионов.

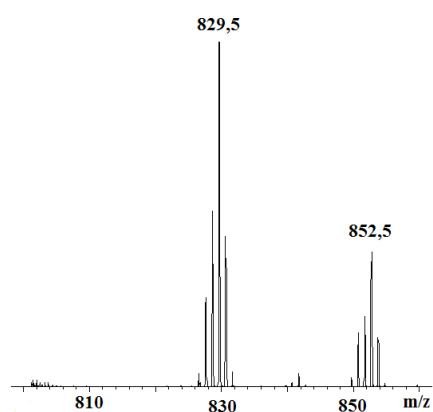


Рис. 3. Масс-спектр трисоксиматного комплекса III, полученный методом MALDI в положительном режиме регистрации ионов в присутствии следовых количеств щелочных металлов (серия 2).

анилина (серия 2) позволяет улучшить воспроизводимость результатов и повысить отношение сигнал/шум.

В случае комплексов II–IV, в сериях измерений 3, 4, интенсивность сигналов ион-молекулярных ассоциатов возрастает, а интенсивность M^+ падает. Основным путем ионизации является одноэлектронное окисление до молекулярного иона M^+ .

Для нового класса полигалогензамещенных клатрохелатов, содержащих акцепторные группы, установлено, что в отличие от описанных выше комплексов сигнал, соответствующий молекулярному иону M^+ , обладает низкой интенсивностью во всех сериях измерений или вовсе отсутствует. Кроме того, для дихлорзамещенного комплекса V в масс-спектрах наиболее

интенсивные сигналы в области катионов всегда соответствуют ион-молекулярным ассоциатам (рис. 4). Гексахлорзамещенный клатрохелат VI в режиме регистрации катионов не дает сигналов свыше 300 а.е.м., но в отрицательной области регистрируется интенсивный сигнал M^- (656 а.е.м.), соответствующий аниону одноэлектронно восстановленного клатрохелата.

Для всех клатрохелатов, кроме ионного соединения I и гексахлорзамещенного VI, во всех сериях наблюдается присутствие в масс-спектрах пиков, соответствующих ион-молекулярным ассоциатам $[M+Na^+]^+$. В сериях 1, 2 это можно объяснить наличием следовых примесей катионов в матрицах, для серий 3–4 интенсивность этих ассоциатов увеличивается симбатно концентрации тетрафенилбората натрия.

Следует отметить, что образование ион-молекулярных ассоциатов в условиях MALDI и ESI MS экспериментов — распространенный и хорошо изученный эффект, характерный для молекул, содержащих донорные и хелатообразующие группы [6—17]. Однако для клатрохелатов, не содержащих донорных групп на периферии лигандной оболочки, этот эффект не был отмечен ранее.

В качестве “ионизирующего агента” для исследований методом MALDI полигалогензамещенных клатрохелатов мы использовали тетрафенилборат натрия — эта соль содержит липофильный, слабокоординирующий анион и обладает достаточной растворимостью в неводных средах.

В масс-спектрах, полученных в линейном режиме регистрации ионов в положительной облас-

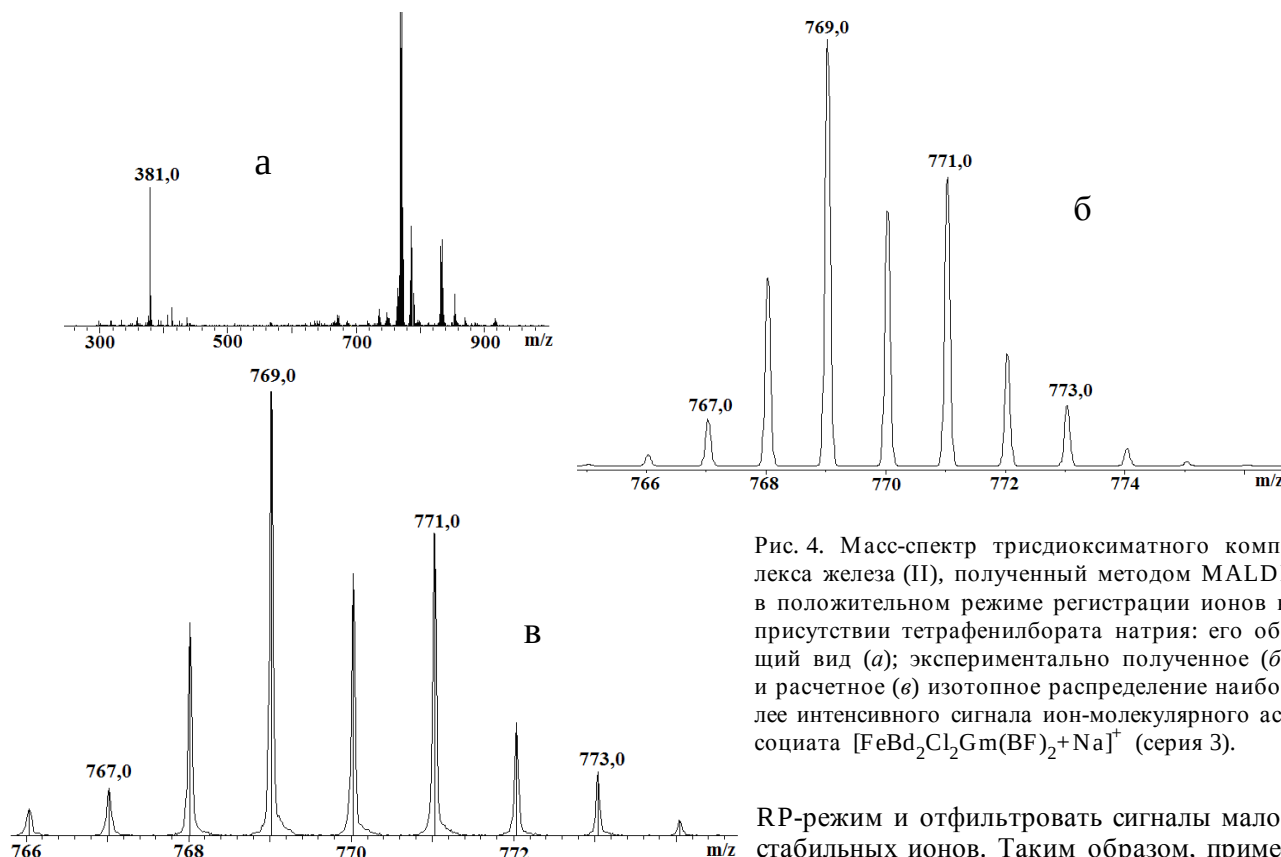


Рис. 4. Масс-спектр трисдиоксиматного комплекса железа (II), полученный методом MALDI в положительном режиме регистрации ионов в присутствии тетрафенилбората натрия: его общий вид (а); экспериментально полученное (б) и расчетное (в) изотопное распределение наиболее интенсивного сигнала ион-молекулярного ассоциата $[\text{FeBd}_2\text{Cl}_2\text{Gm}(\text{BF})_2+\text{Na}]^+$ (серия 3).

ти для соединений, содержащих как донорные, так и акцепторные заместители (исключая гексахлорзамещенный клатрохелат VI), наблюдаются высокоинтенсивные пики, соответствующие ион-молекулярным ассоциатам клатрохелатов с катионами Na^+ . Увеличение концентрации тетрафенилбората приводит к росту интенсивностей пиков. При этом в случае алкил-арилсодержащих комплексов наблюдается увеличение интенсивности пика соответствующего ассоциата с катионом натрия $[\text{M}+\text{Na}^+]^+$ и уменьшение пика молекулярного иона M^+ . Оптимальные результаты были получены при соотношении исследуемое вещество: тетрафенилборат: матрица 1:2:10 (серия 3).

Для оценки относительной стабильности образующихся ионов были проведены измерения в рефлекторном режиме (RP) регистрации ионов. Установлено, что при задержке экстракции катионов более 300 нс интенсивность сигналов ион-молекулярных ассоциатов оставалась на прежнем уровне. При этом пики, соответствующие короткоживущим ионам, исчезают. Стабильность ион-молекулярных ассоциатов позволяет использовать

RP-режим и отфильтровать сигналы мало-стабильных ионов. Таким образом, применение рефлекторного режима регистрации ионов целесообразно для изучения макроциклических комплексов.

Изотопное распределение в мультиплете псевдомолекулярного иона идентично теоретически рассчитанному по брутто-формуле соответствующего ассоциата (рис. 4, б, в), что позволяет однозначно идентифицировать пик и установить состав исследуемого соединения. Наиболее интенсивные сигналы нефрагментированных ионов всех исследуемых соединений зарегистрированы в серии 3. Экспериментальные данные этой серии — отношения масса/заряд, ионные токи наиболее интенсивных сигналов и относительные интенсивности сигнал/шум пиков клатрохелатов I–VI, приведены в таблице.

РЕЗЮМЕ. Методом MALDI MS виявлено особливості іонізації макробіциклічних трисдиоксиматів заліза (II) у взаємозв'язку з природою замісників. Встановлено, що катіонний комплекс іонізується шляхом гетеролітичної дисоціації іонної пари. Для клатрохелатів з донорними замісниками характерно утворення молекулярного іона шляхом одноелектронного окиснення до M^+ , а основним процесом для диалогензаміщених клатро-

хелатів є утворення іон-молекулярних асоціатів з однозарядними катіонами. Спектри у негативній області реєстрації іонів малоінформативні. Гексахлорзаміщений клатрохелат не утворює катіонів ні шляхом окиснення, ні за рахунок асоціації. Але, на відміну від клатрохелатів з донорними замісниками, він дає інформативний спектр у негативній області реєстрації іонів, де спостерігається продукт його одноелектронного відновлення M^+ . Показано можливість застосування тетрафенілборатів лужних металів в якості матриць та іон-утворюючих добавок для MALDI MS, що є ефективним для дослідження речовин, які важко іонізуються. Розроблено методику для MS досліджень металокомплексів з акцепторними замісниками із застосуванням йон-утворюючих реагентів.

SUMMARY The peculiarities of ionization process of macrobicyclic tris-dioxymates of iron (II) considering the influence of substituents have been emerged by MALDI mass spectroscopy technique. It was found that the cationic complex is ionized by heterolytic dissociation of the ion pair. The formation of the molecular ion by one-electron oxidation to M^+ is characteristic for clathrochelates with donor substituents. For di-halogen substituted clathrochelates the main process is the formation of ion-molecular associates with single-charged cations. The spectra of negative ions are not informative. Hexahalogen-substituted clathrochelates do not form cations neither by oxidation nor by association. But unlike clathrochelates with donor substituents, they have informative spectra in the range of negative ions, where one-electron reduction products M^- are registered. We developed technique for MS study of metal complexes with acceptor substituents using ionizing additives and showed the possibility of application of tetraphenylborates salts of alkali metals as matrices and ionizing additives for MALDI MS for the study of hardly-ionized compounds.

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

Поступила 17.03.2011

УДК 546.28.72.667:548.3

О.І. Бардін, М. Дашкевич, Б.Д. Белан, М.Б. Маняко, Л.Б. Коваль, Р.Є. Гладішевський ВЗАЄМОДІЯ КОМПОНЕНТІВ У СИСТЕМІ Tm—Fe—Si ПРИ 800 °C

Ізотермічний переріз діаграми стану потрійної системи Tm—Fe—Si побудовано при 800 °C методами рентгенівського фазового та структурного аналізів. Встановлено, що бінарна сполука Tm_2Fe_{17} зі структурою типу Th_2Ni_{17} характеризується областю гомогенності 10.5—12.5 % ат. Tm. Часткове заміщення пар атомів Fe₂ атомами Tm приводить до збільшення параметру *a* елементарної комірки та зменшення параметру *c*. Визначено, що розчинність Si в сполуці Tm_2Fe_{17} становить 15 % ат. вздовж ізоконцентрати 10.5 % ат. Tm. Межі твердих розчинів на основі інших бінарних сполук систем Tm—Fe та Tm—Si не перевищують 5 % ат. Вісім тернарних

© О.І. Бардін, М. Дашкевич, Б.Д. Белан, М.Б. Маняко, Л.Б. Коваль, Р.Є. Гладішевський, 2011

1. Варзацький О.А., Волошин Я.З., Ткаченко Е.Ю. и др. // Укр. хим. журн. -2002. -**68**, № 3. -С. 65—66.
2. Voloshin Y.Z., Kostromina N.A., Kramer R. // Clathrochelates: Synthesis, Structure and Properties. -Amsterdam: Elsevier, 2002.
3. Voloshin Y.Z., Varzatskii O.A., Belov A.S. et al. // Inorg. Chem. -2008. -**47**, № 6. -P. 2155—2161.
4. Voloshin Y.Z., Varzatskii O.A., Palchik A.V. et al. // Inorg. Chim. Acta. -2006. -**359**, № 2. -P. 553—569.
5. Варзацький О.А. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. -Иваново, 2006.
6. Vincenti M., Irico A. // Int. J. Mass Spectrom. -2002. -**214**, № 1. -P. 23—36.
7. Wang P., Ohanessian G., Wesdemiotis S. // Ibid. -2008. -**269**, № 1-2. -P. 34—45.
8. Mayeux C., Tammiku-Tau J., Massi L. et al. // J. Amer. Soc. Mass Spectrom. -2009. -**20**, № 9. -P. 1912—1924.
9. Gal G., Pierre-Charles Maria, Massi L. et al. // Int. J. Mass Spectrom. -2007. -**267**, № 1-3. -P. 7—23.
10. Toshihiro Fujii // Mass Spectrom. Rev. -2000. -**19**, № 3. -P. 111—138.
11. Guangdi Wang, Cole R.B. // Anal. Chem. -1998. -**70**, № 5. -P. 873—881.
12. Juan Zhang, Knochenmuss R., Stevenson E. // Int. J. Mass Spectrom. -2002. -**213**, № 2-3. -P. 237—250.
13. Neubert H., Kevin A. Knights, Yolanda R. et al. // Macromolecules. -2003. -**36**, № 22. -P. 8297—8303.
14. Ping Xiang, Yiming Lin, Peng Li et al. // J. Appl. Polymer Science. -2007. -**105**, № 2. -P. 859—864.
15. Sung-Seen Choi, Hye Min Lee, Soonmin Jang et al. // Int. J. Mass Spectrom. -2009. -**279**, № 1. -P. 53—58.
16. Jurg M. Daniel, Sebastian D. Friess, Sudha Rajagopalan et al. // Ibid. -2002. -**216**, № 1. -P. 1—27.
17. Грень А.И., Мазена А.В., Ракитов И.М. и др. // Масс-спектрометрия. -2008. -**5**, № 3. -С. 203—210.

сполук утворюються у системі Tm—Fe—Si при $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Кристалічну структуру сполуки TmFe_4Si_2 (тип ZrFe_4Si_2) визначено рентгенівським методом порошку, а структуру сполук $\text{TmFe}_{0.57(3)-0.47(5)}\text{Si}_2$ (тип CeNiSi_2) і Tm_2FeSi_2 (тип Sc_2CoSi_2) — методом монокристалу.

ВСТУП. На сьогодні повністю побудовані ізотермічні перерізи діаграм стану таких потрійних систем із рідкісноземельними металами (РЗМ), силіцієм і перехідними металами тріади феруму: $\text{Sc—}\{\text{Fe,Co,Ni}\}\text{—Si}$, $\text{Y—}\{\text{Fe,Co,Ni}\}\text{—Si}$, $\text{La—}\{\text{Fe,Co,Ni}\}\text{—Si}$, $\text{Ce—}\{\text{Fe,Co,Ni}\}\text{—Si}$, Nd—Ni—Si , $\text{Gd—}\{\text{Fe,Ni}\}\text{—Si}$ [1], $\text{Tb—}\{\text{Fe,Co}\}\text{—Si}$ [2, 3]. Системи за участю інших РЗМ досліджувались лише на предмет утворення інтерметалічних сполук. Вивчення взаємодії компонентів у системі Tm—Fe—Si при $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ є продовженням систематичних досліджень систем РЗМ—перехідний метал—силіцій.

Подвійні системи, що оточують досліджувану потрійну, вивчені повністю [4—6]. У системі Fe—Si утворюється сім бінарних сполук: $\text{Fe}_{1.72}\text{Si}_{0.28}$ (структурний тип (CT) CsCl), Fe_3Si (CT BiF_3), Fe_2Si (CT Ni_2Al), Fe_5Si_3 (CT Mn_5Si_3), FeSi (CT FeSi), FeSi_2 (метастабільна, CT CaF_2) та $\text{Fe}_{0.92}\text{Si}_2$ (BTM, CT $\text{Fe}_{0.92}\text{Si}_2$). При взаємодії тулію з силіцієм утворюються три бінарні сполуки: $\text{TmSi}_{1.67}$ (CT AlB_2), TmSi (CT CrB) та Tm_5Si_3 (CT Mn_5Si_3). Згідно з діаграмою стану [5] у системі Tm—Fe існують такі сполуки: $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}$ (CT $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$), $\text{Tm}_6\text{Fe}_{23}$ (CT $\text{Th}_6\text{Mn}_{23}$), TmFe_3 (CT PuNi_3) та TmFe_2 (CT MgCu_2). Система Tm—Fe—Si досліджувалась багатьма авторами на предмет утворення сполук [7, 8]. Крім цього, взаємодія компонентів у системі Tm—Fe—Si при $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ у повному концентраційному інтервалі вивчалась авторами роботи [9]. Відповідно до [7, 9] у системі утворюються сполуки $\text{TmFe}_{10}\text{Si}_2$ (CT ThMn_{12}), $\text{TmFe}_{4.42}\text{Si}_{1.52}$ (CT ZrFe_4Si_2), $\text{Tm}_{0.6}\text{Fe}_2\text{Si}_{4.9}$ (CT $\text{Sc}_{0.6}\text{Fe}_2\text{Si}_{4.9}$), $\text{Tm}_2\text{Fe}_4\text{Si}_9$ (CT $\text{Yb}_2\text{Fe}_4\text{Si}_{4.5}$), TmFe_2Si_2 (CT CeAl_2Ga_2), $\text{Tm}_2\text{Fe}_3\text{Si}_5$ (CT $\text{U}_2\text{Mn}_3\text{Si}_5$), $\text{Tm}_{2.4}\text{Fe}_2\text{Si}_7$ (CT $\text{Ho}_3\text{Co}_2\text{Si}_7$), $\text{TmFe}_{0.33}\text{Si}_2$ (CT CeNiSi_2), $\text{Tm}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3$ (CT $\text{Hf}_3\text{Ni}_2\text{Si}_3$), Tm_2FeSi_2 (CT Sc_2CoSi_2), Tm_3FeSi_3 (CT Sc_3NiSi_3).

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Для синтезу сплавів системи Tm—Fe—Si масою 2 г використано компактні метали: Tm ($>99.8\text{ }\%$ мас.), Fe ($99.99\text{ }\%$ мас.) та Si ($99.9999\text{ }\%$ мас.). Зразки виготовляли сплавленням шихти з вихідних компонентів в електродуговій печі з вольфрамовим електродом на мідному водоохолоджуваному поді в атмосфері аргону, очищеного титановим гетером. Відпал сплавів проводили при $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ у вакуумованих кварцевих ампулах; час відпалу становив 336 год. Відпалені сплави загартовували в холодній воді без попереднього розбивання ампул.

Основним методом дослідження був рентгенівський фазовий аналіз [10]. Порошкограми (дебасграми) отримували в камерах типу РКД-57.3 (проміння CrK). Для повного визначення кристалічної структури методом порошку використано масиви дифракційних даних, одержаних на автоматичному дифрактометрі HZG-4a (проміння FeK_{α}) та ДРОН-2.0М (проміння FeK_{α}) з наступним уточненням параметрів структури методом Рітвельда за допомогою програми DBWS-9807 [11]. Перший етап дослідження монокристалу проводили фотографічними методами Лауе та обертання (камера РКВ-86, проміння MoK). Експериментальні масиви відбить для другого етапу досліджень отримували на монокристалічному дифрактомері КМ-4 CCD. Розрахунки проводили за допомогою програм SHELX-97 [12] та WinCSD [13]. Для графічного зображення структур використовували програму ATOMS [14].

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ. З метою перевірки літературних відомостей та одержання еталонних рентгенограм бінарних сполук проведено рентгенографічне дослідження шести сплавів систем Tm—Fe та Tm—Si . Результати рентгеноструктурного аналізу показали, що сполука $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}$ при $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ характеризується змінним складом та існує в області $10.5\text{—}12.5\text{ }\%$ ат. Tm (рис. 1, а, б) [15]. Сплав складу $\text{Tm}_{14.5}\text{Fe}_{85.5}$ є двофазним і містить, крім основної фази зі структурою типу $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$, $39\text{ }\%$ мас. фази зі структурою типу $\text{Th}_6\text{Mn}_{23}$ (рис. 1, в). Результати уточнення структури сполуки $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}$ для сплаву $\text{Tm}_{10.5}\text{Fe}_{89.5}$ подано в табл. 1, 2. Вакансії ($16\text{ }\%$) у положенні $2b$ атомів Tm компенсуються парами атомів Fe в положенні $4e$.

Графік зміни параметрів елементарної комірки в області гомогенності сполуки $\text{Tm}_{2-x}\text{Fe}_{17+2x}$ приведений на рис. 2.

У системі Tm—Si нами підтверджено існування бінарних сполук Tm_5Si_3 (CT Mn_5Si_3 , $a = 0.82664(3)$, $c = 0.61890(5)$ нм, $R_p = 0.0911$), TmSi (CT CrB , $a = 0.41813(3)$, $b = 1.03406(6)$, $c = 0.37743(2)$ нм, $R_p = 0.1240$) та $\text{TmSi}_{1.74}$ (CT AlB_2 , $a = 0.37680(1)$, $c = 0.40702(2)$ нм, $R_p = 0.0970$).

Еталонні рентгенограми бінарних сполук системи Fe—Si були отримані раніше [2].

Система Tm—Fe—Si вивчалась на 104 подвійних і потрійних сплавах. Згідно з діаграмою фазових рівноваг, у системі Tm—Fe—Si при $800\text{ }^{\circ}\text{C}$

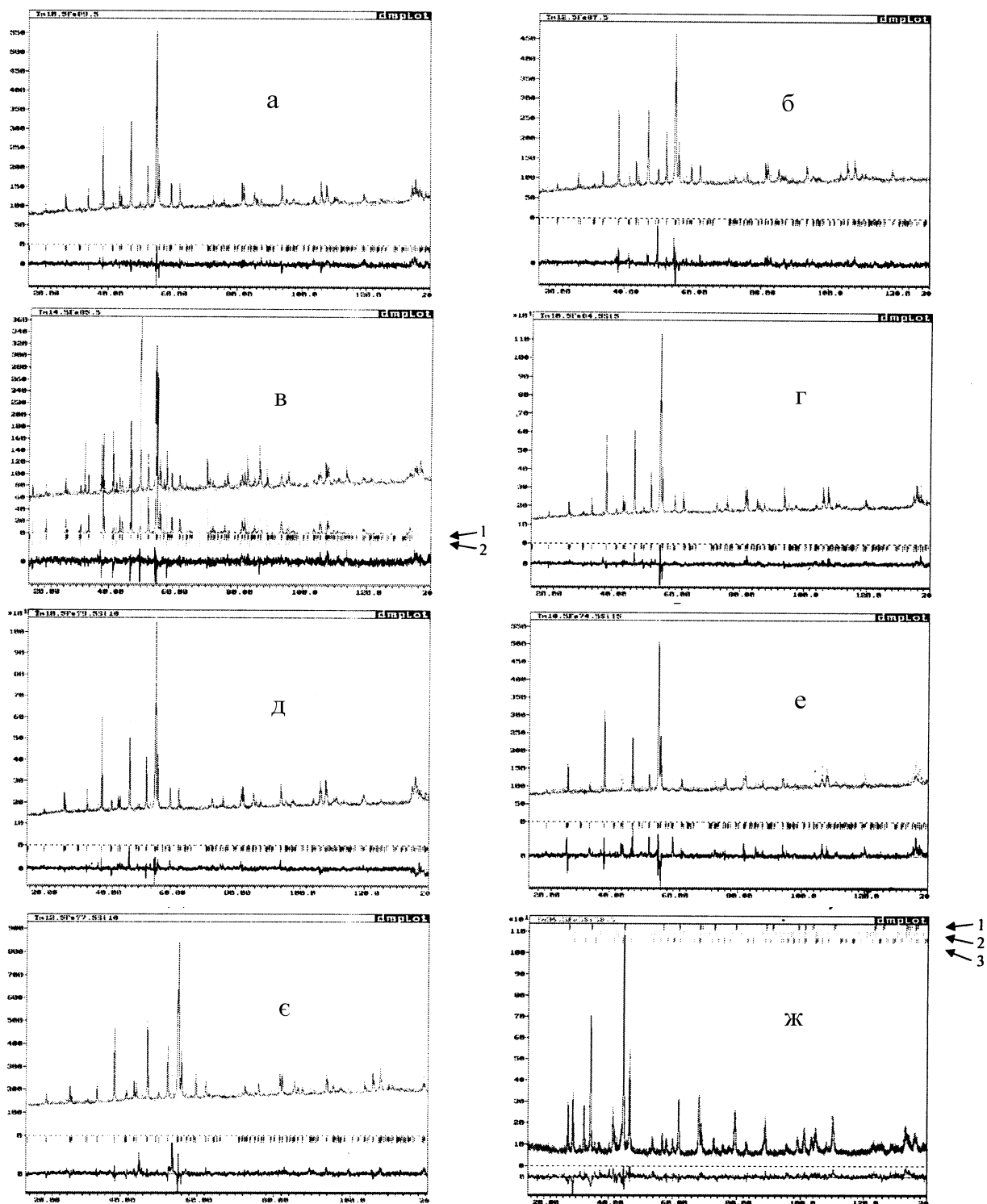


Рис. 1. Спостережувані (крапки), розраховані (суцільні лінії) та різниці (внизу рисунку) дифрактограми сплавів $\text{Tm}_{10,5}\text{Fe}_{89,5}$ (а); $\text{Tm}_{12,5}\text{Fe}_{87,5}$ (б); $\text{Tm}_{14,5}\text{Fe}_{85,5}$ (в: 1 — $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$, 2 — $\text{Th}_6\text{Mn}_{23}$); $\text{Tm}_{10,5}\text{Fe}_{84,5}\text{Si}_5$ (г); $\text{Tm}_{10,5}\text{Fe}_{79,5}\text{Si}_{10}$ (д); $\text{Tm}_{10,5}\text{Fe}_{74,5}\text{Si}_{15}$ (е); $\text{Tm}_{12,5}\text{Fe}_{77,5}\text{Si}_{10}$ (є); $\text{Tm}_{36,5}\text{Fe}_5\text{Si}_{58,5}$ (ж: 1 — AlB_2 , 2 — CrB , 3 — CeNiSi_2) (дифрактометр HZG-4a, проміння $\text{FeK}\alpha$).

Т а б л и ц я 1

Результати уточнення структури сполуки $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}$ для сплаву $\text{Tm}_{10.5}\text{Fe}_{89.5}$ (метод порошку, дифрактометр HZG-4a, проміння FeK_α)

Параметри	Значення параметрів
Уточнений склад сполуки	$\text{Tm}_{1.84}\text{Fe}_{17.32}$
Просторова група	$P6_3/mmc$
Параметри комірки a , c , нм	0.84052(2), 0.82797(3)
Об'єм комірки V , нм ³	0.50657(3)
Кількість формульних одиниць Z	2
Густина D_X , г/см ³	8.380
Параметр текстури G [напрям]	1.07(1) [0 1 0]
Фактор достовірності R_B	0.1500
Параметри ширини піків U , V , W	-0.004(3), 0.036(6), 0.002(2)
Параметр змішування η	1.01(3)
Параметр асиметрії піків C_M	-0.22(2)
Кількість уточнених параметрів	16
Фактори достовірності R_p , R_{wp}	0.0322, 0.0416
Фактор добротності S	0.44

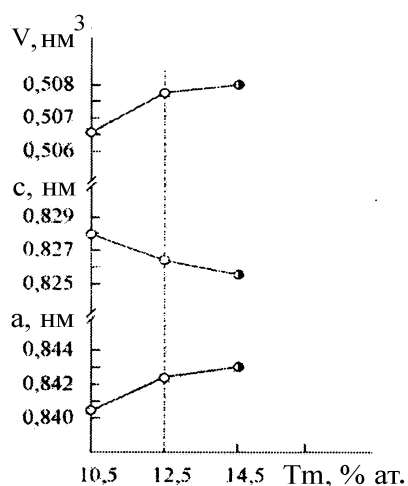


Рис. 2. Зміна параметрів комірки в області гомогенності сполуки $\text{Tm}_{2+x}\text{Fe}_{17-x}$.

утворюються вісім тернарних сполук (рис. 3, табл. 3). З них сім були відомі раніше, а сполука приблизного складу $\text{Tm}_4\text{Fe}_3\text{Si}_{13}$ (структура не визначена) знайдена вперше.

Нами встановлено, що розчинність Si у сполуці $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}$ (СТ $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$) становить 15 % ат. вздовж ізоконцентрати 10.5 % ат. Tm: $a = 0.84052(2)$ — $0.83768(7)$, $c = 0.82797(3)$ — $0.82651(9)$ нм (табл. 4).

Т а б л и ц я 2

Координати атомів і коефіцієнти заповнення положень (КЗП) у структурі $\text{Tm}_{1.84}\text{Fe}_{17.32}$ (СТ $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$, СП $hP38$, ПГ $P6_3/mmc$, $a = 0.84052(2)$, $c = 0.82797(3)$ нм, $Z=2$)

Атом	ПСТ	Координати атомів			КЗП
		x	y	z	
Tm1	2c	1/3	2/3	1/4	1
Tm2	2b	0	0	1/4	0.84(1)
Fe1	12k	0.162(3)	0.324(3)	0.011(1)	1
Fe2	12j	0.371(1)	0.0387(8)	1/4	1
Fe3	6g	1/2	0	0	1
Fe4	4f	1/3	2/3	0.613(1)	1
Fe5	4e	0	0	0.1051(2)	0.16(1)

На рис. 1, $z-e$ приведено дифрактограми сплавів із вмістом 5, 10 та 15 % ат. Si відповідно. Область гомогенності фази $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Si}_x$ підтверджено результатами рентгеноструктурного дослідження сплаву з вмістом силіцію 10 % ат. на ізоконцентраті 12.5 % ат. тулію (рис. 1, e). Досліджено магнітні властивості сплавів в області гомогенності твердого розчину на основі сполуки $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}$ [16, 17].

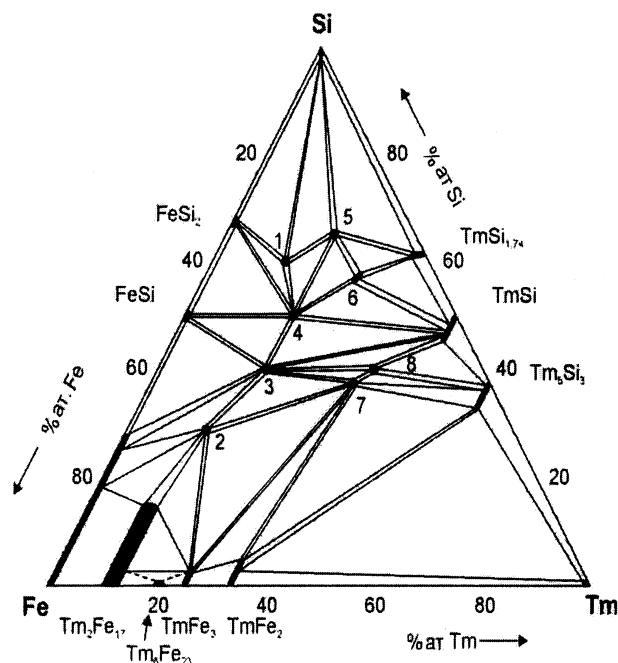


Рис. 3. Ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{Tm}-\text{Fe}-\text{Si}$ при 800 °C: 1 — $\text{Tm}_2\text{Fe}_4\text{Si}_9$; 2 — TmFe_4Si_2 ; 3 — TmFe_2Si_2 ; 4 — $\text{Tm}_2\text{Fe}_3\text{Si}_5$; 5 — $\sim\text{Tm}_4\text{Fe}_3\text{Si}_{13}$; 6 — $\text{TmFe}_{0.57-0.47}\text{Si}_2$; 7 — $\text{Tm}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3$; 8 — Tm_2FeSi_2 .

Т а б л и ц я 3

Кристаллографічні характеристики сполук системи Tm—Fe—Si

Сполука	СТ	СП	ПГ	Параметри комірки, нм		
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Tm ₂ Fe ₄ Si ₉	Y ₂ Fe ₄ Si ₉	<i>hP</i> 16	<i>P</i> 6 ₃ / <i>mmc</i>	0.3923	—	0.1540
TmFe ₄ Si ₂	ZrFe ₄ Si ₂	<i>tP</i> 14	<i>P</i> 4 ₂ / <i>mnm</i>	0.71223(3)	—	0.37844(2)
TmFe ₂ Si ₂	CeAl ₂ Ga ₂	<i>tI</i> 10	<i>I</i> 4/ <i>mmm</i>	0.38803(4)	—	0.9899(1)
Tm ₂ Fe ₃ Si ₅	Sc ₂ Fe ₃ Si ₅	<i>tP</i> 40	<i>P</i> 4/ <i>mnc</i>	1.3067	—	0.5407
~Tm ₄ Fe ₃ Si ₁₃	...	...	...	...	...	...
TmFe _{0.57–0.47} Si ₂	CeNiSi ₂	<i>oS</i> 16	<i>Cmcm</i>	0.40009(8)– 0.39843(5)	1.5508(3)– 1.5518(2)	0.38837(8)– 0.38725(5)
Tm ₃ Fe ₂ Si ₃	Hf ₃ Ni ₂ Si ₃	<i>oS</i> 32	<i>Cmcm</i>	0.40650(4)	1.0367(1)	1.3472(2)
Tm ₂ FeSi ₂	Sc ₂ CoSi ₂	<i>mS</i> 20	<i>C</i> 2/ <i>m</i>	1.0353(2)	0.4115(1)	0.9832(2)
				$\beta = 118.49(3)^\circ$		

П р и м і т к а. Виділено результати, отримані у цій роботі.

Т а б л и ц я 4

Результати рентгенофазового аналізу сплавів системи Tm—Fe—Si в області гомогенності сполуки Tm₂Fe_{17–x}Si_x

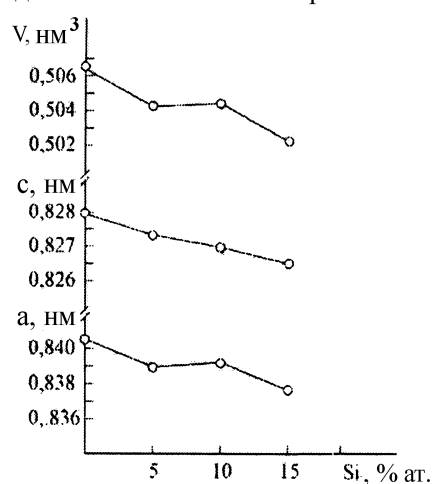
Сплав	СТ фази	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>V</i> , нм ³	<i>R</i> _p
		нм			
Tm _{10.5} Fe _{89.5}	Th ₂ Ni ₁₇	0.84052(2)	0.82797(3)	0.50657(3)	0.0322
Tm _{10.5} Fe _{84.5} Si ₅	Th ₂ Ni ₁₇	0.83919(2)	0.82696(3)	0.50436(3)	0.0296
Tm _{10.5} Fe _{79.5} Si ₁₀	Th ₂ Ni ₁₇	0.83894(2)	0.82732(3)	0.50427(2)	0.0290
Tm _{10.5} Fe _{74.5} Si ₁₅	Th ₂ Ni ₁₇	0.83768(7)	0.82651(9)	0.50227(8)	0.0428
Tm _{12.5} Fe _{77.5} Si ₁₀	Th ₂ Ni ₁₇	0.84007(5)	0.82592(6)	0.50478(6)	0.0334

Результати уточнення кристалічної структури фази Tm₂Fe_{17–x}Si_x для сплавів із вмістом 5 і 15 % ат. Si вздовж ізоконцентрати 10.5 % ат. Tm представлені в табл. 5—7. Атоми силіцію утворюють статистичні суміші з атомами феруму в трьох положеннях (ПСТ 12*k*, 12*j* та 6*g*), тоді як положення, що формують пари атомів (ПСТ 4*f* та 4*e*), зайняті виключно атомами феруму.

Заміщення атомів Fe на атоми Si в сполуці Tm₂Fe₁₇ (рис. 4) призводить до зменшення параметрів та об'єму елементарної комірки. Атоми Si частково заміщають атоми Fe лише в положеннях, які не формують пари. Таким чином, у структурах досліджених сполук ефективний радіус атома Si є меншим за радіус атома Fe. Якщо за ефективний радіус атома Fe прийняти значення його атомного радіуса $r_a = 0.126$ нм, то значення ефективного

радіуса атома Si повинно знаходитися між його атомним і ковалентним радіусами: $r_a = 0.132$ та $r_k = 0.111$ нм відповідно. Збільшення вмісту тулію супроводжується збільшенням параметра елементарної комірки *a* та зменшенням параметра *c*. Атоми Tm заміщають пари атомів Fe, які орієнтовані вздовж кристаллографічного напрямку [0 0 1].

На основі інших сполук системи Tm—Fe утворюються тверді розчини заміщення феруму на силіцій протяжністю до 5 % ат. Незначною розчинністю тре-

Рис. 4. Зміна параметрів елементарної комірки в області твердого розчину Si в сполуці Tm₂Fe₁₇ вздовж ізоконцентрати 10.5 % ат. Tm.

Т а б л и ц я 5

Результати уточнення структури фази $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Si}_x$ для сплавів $\text{Tm}_{10.5}\text{Fe}_{84.5}\text{Si}_5$ та $\text{Tm}_{10.5}\text{Fe}_{74.5}\text{Si}_{15}$ (метод порошку, дифрактометр HZG-4a, проміння $\text{FeK}\alpha$)

Параметри	$\text{Tm}_{10.5}\text{Fe}_{84.5}\text{Si}_5$	$\text{Tm}_{10.5}\text{Fe}_{74.5}\text{Si}_{15}$
Уточнений склад сполуки	$\text{Tm}_{1.90}\text{Fe}_{15.64}\text{Si}_{1.56}$	$\text{Tm}_{1.81}\text{Fe}_{13.85}\text{Si}_{3.21}$
Просторова група	$P6_3/mmc$	$P6_3/mmc$
Параметри комірки a, c , нм	0.83919(2), 0.82696(3)	0.83764(3), 0.82667(4)
Об'єм комірки V , нм ³	0.50436(5)	0.50231(3)
Кількість формульних одиниць Z	2	2
Густина D_X , г·см ⁻³	8.160	7.913
Параметр текстури G [напрям]	0.973(5) [0 1 0]	1.018(5) [0 1 0]
Фактор достовірності R_B	0.1566	0.1313
Параметри ширини піків U, V, W	0.013(3), 0.001(6), 0.013(2)	0.007(8), 0.016(9), 0.013(2)
Параметр змішування η	0.88(2)	0.94(2)
Параметр асиметрії піків C_M	-0.18(2)	-0.24(2)
Кількість уточнених параметрів	21	20
Фактор достовірності R_p, R_{wp}	0.0296, 0.0391	0.0349, 0.0457
Фактор добротності S	0.54	0.46

Т а б л и ц я 6

Координати атомів і коефіцієнти заповнення положень у структурі $\text{Tm}_{1.90}\text{Fe}_{15.64}\text{Si}_{1.56}$ (СТ $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$, СП $hP38$, ПГ $P6_3/mmc$, $a = 0.83919(2)$, $c = 0.82696(3)$ нм, $Z = 2$)

Атом	ПСТ	Координати атомів			КЗП
		x	y	z	
Tm1	2d	1/3	2/3	3/4	0.09(9)
Tm2	2c	1/3	2/3	1/4	1
Tm3	2b	0	0	1/4	0.81(6)
Fe1	12k	0.167(2)	0.335(2)	0.014(7)	0.82(8)
Si1	12k	0.167(2)	0.335(2)	0.014(7)	0.18(8)
Fe2	12j	0.368(2)	0.037(8)	1/4	0.96(3)
Si2	12j	0.368(1)	0.032(2)	1/4	0.04(3)
Fe3	6g	1/2	0	0	0.92(7)
Si3	6g	1/2	0	0	0.08(7)
Fe4	4f	1/3	2/3	0.602(2)	0.91(5)
Fe5	4e	0	0	0.0734	0.19(8)

того компонента характеризуються і бінарні сполуки системи Tm—Si (табл. 8). На рис. 1, *ж* приведена дифрактограма сплаву складу $\text{Tm}_{36.5}\text{Fe}_5\text{Si}_{58.5}$.

При побудові ізотермічного перерізу діаграми стану системи Tm—Fe—Si при 800 °С нами вста-

новлено, що сполука зі структурою типу ZrFe_4Si_2 утворюється при стехіометричному складі TmFe_4Si_2 (СП $tP14$, ПГ $P4_2/mmm$) з параметрами елементарної комірки $a = 0.71223(3)$, $c = 0.37844(2)$ нм. Результати уточнення кристалічної структури приведені в роботі [18].

Нами повністю визначено кристалічну структуру сполуки $\text{TmFe}_{1-x}\text{Si}_2$ методом монокристалу (дифрактометр КМ-4 CCD, проміння $\text{MoK}\alpha$) [19]. Результати уточнення представлені в табл. 9, 10. Структура сполуки $\text{TmFe}_{1-x}\text{Si}_2$ належить до структурного типу CeNiSi_2 , просторова група $Cmcm$. Досліджено два монокристали зі сплавів різного складу. Уточнення структури показало, що в обох випадках положення атомів перехідного металу частково

вакантне, зайнятість якого становить від 57 до 47 %. Міжатомні віддалі в структурах досліджених кристалів подано в табл. 11.

Таким чином, сполука $\text{TmFe}_{1-x}\text{Si}_2$ має невелику область гомогенності (2.5 % ат. Fe, $\text{Tm}_{28}\text{Fe}_{16}\text{Si}_{56}$ —

Т а б л и ц я 7

Координати атомів і коефіцієнти заповнення положень у структурі $\text{Tm}_{1.81}\text{Fe}_{13.85}\text{Si}_{3.21}$ (СТ $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$, СП $hP38$, ПГ $P6_3/mmc$, $a = 0.83764(3)$, $c = 0.82667(4)$ нм, $Z = 2$)

Атом	ПСТ	Координати атомів			КЗП
		x	y	z	
Tm1	2d	1/3	2/3	3/4	0.13(1)
Tm2	2c	1/3	2/3	1/4	1
Tm3	2b	0	0	1/4	0.84(9)
Fe1	12k	0.167(4)	0.334(4)	0.015(7)	0.61(4)
Si1	12k	0.167(4)	0.334(4)	0.015(7)	0.39(4)
Fe2	12j	0.366(4)	0.036(1)	1/4	0.88(5)
Si2	12j	0.366(4)	0.036(1)	1/4	0.12(5)
Fe3	6g	1/2	0	0	0.95(2)
Si3	6g	1/2	0	0	0.05(2)
Fe4	4f	1/3	2/3	0.599(2)	0.87(5)
Fe5	4e	0	0	0.099(2)	0.16(9)

Т а б л и ц я 8

Результати рентгенофазового аналізу зразків системи **Tm—Fe—Si** із вмістом Fe до 5 % ат.

Сплав	СТ фази	Вміст, % мас.	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
			нм		
Tm _{62.5} Si _{37.5}	Mn ₅ Si ₃	100	0.82664(3)	—	0.61890(5)
Tm _{62.5} Fe ₅ Si _{32.5}	Mn ₅ Si ₃	100	0.82622(5)	—	0.61871(5)
Tm ₅₀ Si ₅₀	CrB	100	0.41813(3)	1.03406(6)	0.37743(2)
Tm ₅₀ Fe ₅ Si ₄₅	CrB	96	0.41797(5)	1.03385(9)	0.37738(4)
Tm ₃₈ Si ₆₂	AlB ₂	100	0.37680(1)	—	0.40702(2)
	AlB ₂	54	0.37677(2)	—	0.40730(3)
Tm _{36.5} Fe ₅ Si _{58.5}	CrB	7	0.4118(2)	1.0354(5)	0.3771(2)
	CeNiSi ₂	39	0.39866(5)	1.5471(3)	0.38716(5)

Т а б л и ц я 9

Результати уточнення структури сполуки **TmFe_{1-x}Si₂** (СТ CeNiSi₂, СП oS16, ПГ Cmcn)

Уточнений склад	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>V</i> , нм ³	<i>R</i>	wR
	нм					
TmFe _{0.57(3)} Si ₂	0.40009(8)	1.5508(3)	0.38837(8)	0.24096(8)	0.0237	0.0707
TmFe _{0.47(5)} Si ₂	0.39843(5)	1.5518(2)	0.38725(5)	0.23943(5)	0.0439	0.1151

Т а б л и ц я 10

Координати та параметри теплового коливання атомів і коефіцієнти заповнення положень у структурах **TmFe_{0.57(3)}Si₂** та **TmFe_{0.47(5)}Si₂**

Атом	ПСТ	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U_{екв}</i> , ·10 ⁻² , нм	КЗП	Атом	<i>U₁₁</i> , ·10 ²	<i>U₂₂</i> , ·10 ²	<i>U₃₃</i> , ·10 ²
								нм		
Tm	4с	0	0.39763(4)	1/4	0.0095(6)	1	Tm	0.0077(6)	0.0091(7)	0.0119(7)
			0.39759(6)		0.0112(8)	1		0.0135(10)	0.0163(11)	0.0039(9)
Fe	4с	0	0.1945(4)	1/4	0.033(3)	0.57(3)	Fe	0.039(4)	0.014(3)	0.047(5)
			0.1951(7)		0.027(4)	0.47(5)		0.028(6)	0.025(7)	0.027(6)
Si1	4с	0	0.0476(4)	1/4	0.0146(11)	1	Si1	0.011(2)	0.013(2)	0.020(3)
			0.0470(7)		0.0111(16)	1		0.011(3)	0.016(4)	0.005(3)
Si2	4с	0	0.7505(5)	1/4	0.0335(19)	1	Si2	0.033(3)	0.009(3)	0.059(5)
			0.7500(8)		0.029(3)	1		0.035(6)	0.017(5)	0.034(7)

П р и м і т к а. $U_{12} = U_{13} = U_{23} = 0$.

Tm₂₉Fe_{13.5}Si_{57.5}), у межах якої співвідношення Tm/Si залишається постійним. Із зростанням кількості вакансій два короткі періоди *a* та *c* зменшуються, тоді як параметр *b* дещо збільшується. Така зміна пов'язана із деформацією координаційного многогранника атомів феруму (рис. 5). Атом феруму знаходиться в центрі тетрагональної антипризми складу Si₄Tm₄, квадратна грань якої з атомів Tm центрована додатковим атомом Si. Тобто контактні відстані існують між атомом феруму та п'ятьма атомами силіцію, які формують тетрагональну піраміду. Збільшення кількості вакансій призводить до зменшення віддалей до атомів в основі піраміди (параметри *a* і *c*), тоді як відстань до її вершини дещо збільшується (виключно параметр *b*).

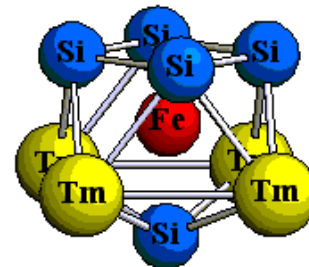
Нами повністю визначено кристалічну структуру сполуки Tm₂FeSi₂ методом монокристалу (дифрактометр КМ-4 CCD, проміння MoK_α). Результати уточнення представлені в табл. 12.

Координати атомів у структурі сполуки Tm₃Fe₂Si₃ не уточнювались. Сплав Tm_{33.3}Fe_{26.7}Si₄₀ (дифрактометр ДРОН-2.0М, проміння FeK_α) містить 73 % мас. фази Tm₃Fe₂Si₃

Т а б л и ц я 11

Міжатомні віддалі (нм) у структурі сполуки $\text{TmFe}_{1-x}\text{Si}_2$

Атоми	$\text{TmFe}_{0.57(3)}\text{Si}_2$	$\text{TmFe}_{0.47(5)}\text{Si}_2$	Атоми	$\text{TmFe}_{0.57(3)}\text{Si}_2$	$\text{TmFe}_{0.47(5)}\text{Si}_2$
Tm–4Si1	0.2915(2)	0.2908(3)	Fe–4 Tm	0.3132(3)	0.3128(5)
Tm–2Si2	0.3008(6)	0.2999(9)	Fe–1Tm	0.3151(6)	0.3143(11)
Tm–2Si2	0.3008(6)	0.3036(9)			
Tm–2Si1	0.3067(5)	0.3057(8)	Si1–1Fe	0.2278(7)	0.2297(12)
Tm–4Fe	0.3132(3)	0.3128(5)	Si1–2Si1	0.2439(8)	0.2425(12)
Tm–1Fe	0.3151(6)	0.3143(11)	Si1–4Tm	0.2915(2)	0.2908(3)
Tm–2Tm	0.3722(1)	0.3722(2)	Si1–2Tm	0.3067(5)	0.3057(8)
Tm–2Tm	0.3884(1)	0.3876(1)	Si2–2Fe	0.2121(4)	0.2116(6)
Tm–2Tm	0.4001(1)	0.3984(1)	Si2–2Fe	0.2181(4)	0.2167(6)
			Si2–4Si2	0.2788(4)	0.2778(3)
Fe–2Si2	0.2121(4)	0.2116(6)	Si2–2Tm	0.3008(6)	0.2999(9)
Fe–2Si2	0.2181(4)	0.2167(6)	Si2–2Tm	0.3034(5)	0.3036(9)
Fe–1Si1	0.2278(7)	0.2297(12)			

Рис. 5. Тетрагональна антипризма FeSi_4Tm_4 з додатковим атомом Si у структурі сполуки $\text{TmFe}_{1-x}\text{Si}_2$.

$\text{Sc}_{0.6}\text{Fe}_2\text{Si}_{4.9}$, $\text{Tm}_{2.4}\text{Fe}_2\text{Si}_7$ (CT $\text{Ho}_3\text{Co}_2\text{Si}_7$) та Tm_3FeSi_3 (CT Sc_3NiSi_3).

РЕЗЮМЕ. Изотермическое сечение диаграммы состояния тройной системы Tm—Fe—Si построено при 800 °C методами рентгеновского фазового и структурного анализов. Установлено, что соединение $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}$ со структурой типа $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ характеризуется областью гомогенности 10.5—12.5 % ат. Tm. Частичное замещение пар атомов Fe_2 атомами Tm приводит к увеличению параметра a элементарной ячейки и уменьшению параметра c . Установлено, что растворимость Si в соединении $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}$ составляет 15 % ат. вдоль изоконцентра-ты 10.5 % ат. Tm. Границы твердых растворов на основе других соединений систем Tm—Fe и Tm—Si не превышают 5 % ат. Восемь тройных соединений образуются в системе Tm—Fe—Si при 800 °C. Кристаллическая структура соединения TmFe_4Si_2 (тип ZrFe_4Si_2) определена рентгеновским методом порошка, а структура соединений $\text{TmFe}_{0.57(3)-0.47(5)}\text{Si}_2$ (тип CeNiSi_2) и Tm_2FeSi_2 (тип Sc_2CoSi_2) — методом монокристалла.

Т а б л и ц я 12

Координати та параметри теплового коливання атомів у структурі сполуки Tm_2FeSi_2 (CT Sc_2CoSi_2 , СП $mS20$, ПГ $C2/m$, $a = 1.0353(2)$, $b = 0.4115(1)$, $c = 0.9832(2)$ нм, $\beta = 118.49(3)^\circ$, $Z = 4$, $R = 0.0409$, $wR = 0.1039$)

Атом	ПСТ	x	y	z	$U_{\text{екв}} \cdot 10^2 \text{ нм}^2$
Tm1	4i	–0.0008(1)	0	0.3266(1)	0.007(1)
Tm2	4i	0.1883(1)	0	0.1086(1)	0.008(1)
Fe	4i	0.2711(2)	0	0.6293(2)	0.008(1)
Si1	4i	0.3529(3)	0	0.4372(4)	0.007(1)
Si2	4i	0.4948(4)	0	0.1235(4)	0.009(1)

зі структурою типу $\text{Hf}_3\text{Ni}_2\text{Si}_3$ (СП $oS32$, ПГ $Cmcm$, $a = 0.40650(4)$, $b = 1.0367(1)$, $c = 1.3472(2)$ нм) та 27 % мас. фази TmFe_2Si_2 зі структурою типу CeAl_2Ga_2 (СП $tI10$, ПГ $I4/mmm$, $a = 0.38803(4)$, $c = 0.9899(1)$ нм).

ВИСНОВКИ. Порівнюючи одержані нами результати вивчення взаємодії компонентів у системі Tm—Fe—Si при 800 °C з результатами авторів роботи [9], можна зробити висновок, що використаний ними багатоступеневий відпал сплавів впливає на характер взаємодії. Крім того, при температурі дослідження 800 °C нами не підтверджено сполук $\text{TmFe}_{10}\text{Si}_2$ (CT ThMn_{12}), $\text{Tm}_{0.6}\text{Fe}_2\text{Si}_{4.9}$ (CT

структурой типа $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ характеризуется областью гомогенности 10.5—12.5 % ат. Tm. Частичное замещение пар атомов Fe_2 атомами Tm приводит к увеличению параметра a элементарной ячейки и уменьшению параметра c . Установлено, что растворимость Si в соединении $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}$ составляет 15 % ат. вдоль изоконцентра-ты 10.5 % ат. Tm. Границы твердых растворов на основе других соединений систем Tm—Fe и Tm—Si не превышают 5 % ат. Восемь тройных соединений образуются в системе Tm—Fe—Si при 800 °C. Кристаллическая структура соединения TmFe_4Si_2 (тип ZrFe_4Si_2) определена рентгеновским методом порошка, а структура соединений $\text{TmFe}_{0.57(3)-0.47(5)}\text{Si}_2$ (тип CeNiSi_2) и Tm_2FeSi_2 (тип Sc_2CoSi_2) — методом монокристалла.

SUMMARY. The isothermal section of the phase diagram of the ternary system Tm—Fe—Si was constructed by means of X-ray phase and structural analysis at 800 °C. It was established that the binary compound $\text{Th}_2\text{Fe}_{17}$ with a $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ -type structure is characterized by a homogeneity range 10.5—12.5% at. Tm. Partial replacement of Fe_2 dumb-bells by Tm atoms leads to the increase of the cell parameter a and decrease of the parameter c . It was determined that the solubility of Si in the compound $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}$ is up to 15 % at. along the line 10.5 % at. Tm. The ranges of solid solutions based on other compounds of the Tm—Fe and Tm—Si systems do not exceed 5 % at. Eight ternary compounds are formed in the system Tm—Fe—Si at 800 °C. The crystal structure of the compound TmFe_4Si_2 (type ZrFe_4Si_2) was determined by means of X-ray powder diffraction, whereas the structures of $\text{TmFe}_{0.57(3)-0.47(5)}\text{Si}_2$ (type CeNiSi_2) and Tm_2FeSi_2 (type Sc_2CoSi_2) were determined from X-ray single-crystal diffraction data.

1. Бодак О.И., Гладышевский Е.И. Тройные системы, содержащие редкоземельные металлы. Справочник. -Львов: Виш. шк., 1985.
2. Kryvulya L., Belan B., Bodak O. et al. // Coll. Abst. VIII Int. Conf. Cryst. Chem. Intermet. Compd. Lviv (Ukraine). -September 25–28, 2002. -P. 52.
3. Kryvulya L., Belan B., Bodak O. // Coll. Abst. 14 Int. Conf. Solid Compd. Trans. Elements, Linz (Austria). -July 6–11, 2003. -P. O1–O3.
4. Villars P., Cenzual K., Daams J.L.C. et al. Pauling File. Inorganic Materials Database and Design System. Binaries Ed. -Bonn (Germany): Crystal Impact (Distributor), 2001.
5. Okamoto H. Desk Handbook: Phase Diagrams for Binary Alloys. Materials Park (OH): American Soc. for Metals, 2000.
6. Massalski T.B. Binary Alloy Phase Diagrams. Materials Park (OH): American Soc. for Metals, 1986. -Vol. 1–4.
7. Villars P. Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases. Materials Park (OH): American Soc. for Metals, 1997. -Vol. 1–2.
8. Gladyshevskii E.I., Bodak O.I., Pecharsky V.K. Phase Equilibria and Crystal Chemistry in Ternary Rare-Earth Systems with Metallic Elements. In: Handbook on the Physics and Chemistry of the Rare Earth / Eds. K.A. Gschneidner, Jr., L. Eyring. -Amsterdam: Elsevier, 1990. -Vol. 13, Ch. 88.
9. Muller M., Schmidt H., Braun H.F. // J. Alloys Compd. -1997. -257. -P. 205–210.
10. Франк-Каменецкий В.А. Руководство по рентгеновскому исследованию минералов. -Л.: Недра, 1975.
11. Wiles D.B., Sakthivel A., Young R.A. Program DBW3.2s for Rietveld Analysis of X-Ray and Neutron Powder Diffraction Patterns. -Atlanta: Georgia Institute of Technology, 1995.
12. Sheldrick G.M. SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement. -University of Gottingen, Germany, 1997.
13. Akselrud L.G., Grin Yu.N., Zavalii P.Yu. et al. // Proc. 12 Europ. Crystallogr. Meet. -M.: Nauka, 1989. -Vol. 3.
14. Dowty E. ATOMS. A Computer Program for Displaying Atomic Structures. -Kingsport, TN, 1999.
15. Бардин О.И., Прокоп'як Н.М., Романюк Г.В. та ін. // Тези доп. XVII Укр. конф. з неорган. хімії. -Львів, 15–19 вересня 2008 р. -С. 227.
16. Bardin O., Belan B., Gladyshevskii R. et al. // Coll. Abstr. XI Int. Conf. Cryst. Chem. Intermet. Compd. Lviv (Ukraine). 30 May–2 June 2010. -P. 10.
17. Bardyn O., Belan B., Gladyshevskii R. et al. // Chem. Met. Alloys. -2010. -3, № 3–4.
18. Bardin O., Belan B., Manyako M., Gladyshevskii R. // Ibid. -2009. -2, № 3–4. -P. 211–214.
19. Бардин О., Белан Б., Степень-Дамм Ю., Гладышевський Р. // Зб. наук. праць 12 наук. конф. "Львівські хімічні читання – 2009", 1–4 червня 2009 р. -Львів: ЛНУ ім. Івана Франка. -С. Н74.

Львівський національний університет ім. Івана Франка
Інститут низьких температур і структурних досліджень
ім. В. Тржебятівського Польської академії наук, Вроцлав
Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ

Надійшла 11.01.2011

УДК 541.183

Ю.И. Тарасевич, Е.В. Аксененко, В.Е. Поляков

ВЫВОД ОБОБЩЕННОГО УРАВНЕНИЯ ЛЕНГМЮРА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ГИДРАТАЦИИ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ Mn-КЛИНОПТИЛОЛИТА

Предложено обобщение уравнения изотермы Ленгмюра для описания изотермы адсорбции в системе, в которой существует несколько типов адсорбционных центров, при допущении, что на каждом центре может адсорбироваться не более одной молекулы и взаимодействие между молекулами, адсорбированными на различных центрах, отсутствует. Уравнение применено к экспериментально измеренной изотерме адсорбции воды на активных центрах — ионах Mn^{2+} , локализованных в 8- и 10-членных каналах структуры клиноптилолита.

ВВЕДЕНИЕ. При обработке изотерм адсорбции и ионного обмена в координатах классического уравнения Ленгмюра адсорбция (ионный обмен) часто описывается двумя пересекающимися

прямыми с различным наклоном относительно оси абсцисс. Это может свидетельствовать о наличии на поверхности исследуемого вещества двух типов активных центров, характеризующихся раз-

© Ю.И. Тарасевич, Е.В. Аксененко, В.Е. Поляков, 2011

личной энергетикой.

Исследователи, как правило, определяли величины соответствующих коэффициентов уравнения Ленгмюра (предельной адсорбции a_m и энергетической константы b) независимо для каждого из этих двух линейных участков. Такой подход допустим лишь в случае, если энергия, соответствующая адсорбции на центрах первого типа (то есть в линейном участке изотермы, построенной в координатах уравнения Ленгмюра, соответствующем наименьшим значениям давления адсорбата) намного превосходит энергию адсорбции на центрах второго типа.

Такие случаи, однако, достаточно редки, и обычно адсорбция (ионный обмен) происходит таким образом, что заполнение центров второго типа вносит существенный вклад в общую величину заполнения уже в том интервале давлений адсорбата, в котором происходит преимущественное заполнение центров первого типа. Поэтому для описания такой конкурентной адсорбции (ионного обмена) необходимо обобщить уравнение Ленгмюра для учета наличия на исследуемой поверхности двух (а в общем случае — нескольких) типов центров, обладающих различной энергетикой.

Применимость такого подхода, предложенного в настоящей работе, продемонстрирована на примере изотермы адсорбции паров воды на Мп-форме клиноптилолита. Выбор исследуемой системы обусловлен практическим использованием этого адсорбента для целей промышленной очистки воды: ионы Mn^{2+} на поверхности такого модифицированного цеолита являются прекурсорами для получения связанного с поверхностью диоксида марганца — эффективного катализатора окисления ионов $Fe(II)$ и $Mn(II)$, содержащихся в артезианских водах.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ОБЪЕКТА ИССЛЕДОВАНИЯ. Для исследования использовали низкокремниевый клиноптилолитовый туф Сокирницкого месторождения (Украина) с содержанием клиноптилолита ~70 %. Емкость обмена клиноптилолитового туфа по сумме катионов (Ca^{2+} , Na^{2+} , K^{+}) составила 1.63 мг-экв/г на 1 г обезвоженного образца.

Адсорбционный эксперимент выполняли на адсорбционной приставке к микрокалориметру Кальве. Образец Мп-клиноптилолита, приготовленный по методике [1], предварительно обезгаживали при 320 °С до достижения устойчивого разгерметизации 10^{-4} Торр. Экспериментально измеренные

изотермы адсорбции и дифференциальной теплоты адсорбции представлены на рис. 1 и 2 соответственно.

Форма экспериментальной изотермы адсорбции воды на Мп-форме клиноптилолита (показана точками на рис. 1) типична для гидрофильных микропористых адсорбентов: крутой подъем при $p/p_s < 0.1$, обусловленный заполнением объема микропор адсорбированными молекулами воды, и небольшой подъем при $p/p_s > 0.8$, связанный с капиллярной конденсацией во вторичных мезопорах цеолитного адсорбента.

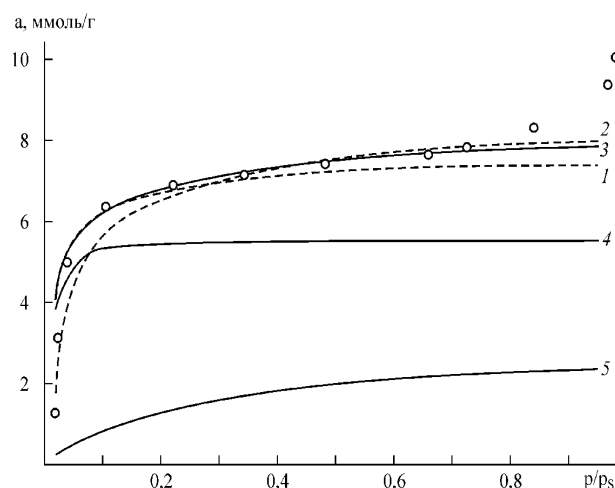


Рис. 1. Изотермы адсорбции воды на Мп-клиноптилолите при 26 °С: точки — экспериментальные значения; линии — результаты фитирования экспериментальной изотермы по классическому и обобщенному уравнениям Ленгмюра (подробно см. текст).

В начальной области термограммы (рис. 2) наблюдается незначительное уменьшение дифференциальной теплоты адсорбции с 92 до 84 кДж/моль ($p/p_s < 0.035$, $a = 4.7$ ммоль/г). Эти теплоты, по всей вероятности, связаны с гидратацией ионов Mn^{2+} без особого изменения их структурного положения в дегидратированном состоянии. Дальнейшее снижение теплоты адсорбции обусловлено внутрицеолитными процессами, в частности, диффузией обменных катионов из 8-членных в 10-членные каналы структуры [2]. Конкретнее, существенное снижение значений дифференциальных теплот адсорбции с 84 до 62 кДж/моль при $a = 4.5$ —6.5 ммоль/г мы связываем с затратами энергии на переход из более узких 8-членных каналов в более широкие 10-членные каналы структуры. Небольшой плоский отрезок кривой дифференциальной

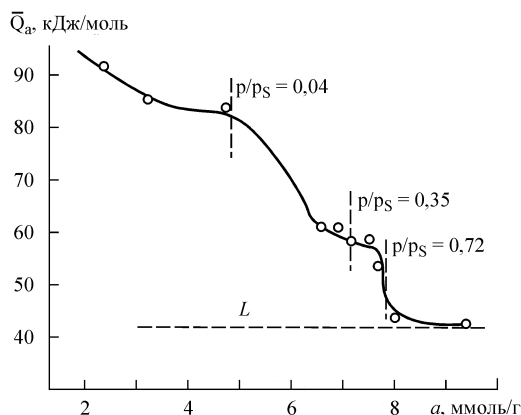


Рис. 2. Изотерма дифференциальной теплоты адсорбции воды при 26 °С на Мп-клиноптилолите: точки — экспериментальные значения; вертикальными штриховыми линиями показаны значения относительного давления, соответствующие значениям адсорбции; L — теплота конденсации.

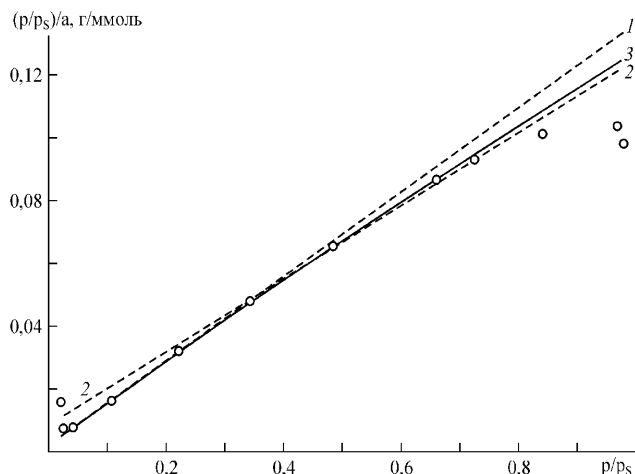


Рис. 3. Изотермы адсорбции воды на Мп-клиноптилолите при 26 °С в координатах уравнения Ленгмюра: точки — экспериментальные значения; 1 — результат фитирования экспериментальной изотермы по классическому уравнению Ленгмюра в интервале $0.04 < p/p_s < 0.35$; 2 — в интервале $0.35 < p/p_s < 0.72$; 3 — по предложенному обобщенному уравнению Ленгмюра.

теплоты при $a = 6.5\text{—}7.5$ ммоль/г, вероятнее всего, соответствует процессу присоединения к иону Mn^{2+} дополнительных молекул воды и образованию аквакомплекса $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_{14}]^{2+}$ в центре десятичного канала. Дальнейшее резкое снижение теплоты связано с капиллярной конденсацией во вторичных мезопорах клиноптилолита.

Применение стандартного подхода, основан-

ного на классическом уравнении Ленгмюра, для количественной оценки числа и энергетических характеристик указанных выше центров гидратации неадекватно, поскольку адсорбция молекул воды происходит конкурентно на нескольких типах центров. Это иллюстрируется приведенными на рис. 3 штриховыми прямыми 1 и 2, построенными в координатах уравнения Ленгмюра [3]:

$$\frac{a}{a_m} = \frac{bz}{1 + bz} \quad (1)$$

путем спрямления участков изотермы в интервалах $0.04 < p/p_s < 0.35$ и $0.35 < p/p_s < 0.72$ соответствующих адсорбции молекул воды в 8- и 10-членных каналах структуры. В уравнении (1) a — адсорбция; a_m — предельная адсорбция; b — энергетический коэффициент; $z = p/p_s$ — относительное давление адсорбата, где p — давление адсорбата, p_s — давление насыщения. Полученные таким образом значения характеристических коэффициентов уравнения (1) составили: $a_m = 7.5$ ммоль/г, $b = 50.1$ и $a_m = 8.7$ ммоль/г, $b = 12.5$ в первом и втором интервале соответственно. Однако такая процедура не является самосогласованной, что следует из рис. 1: штриховые кривые 1 и 2, полученные фитированием экспериментальной изотермы по обычному уравнению Ленгмюра в указанных выше интервалах относительных давлений соответственно, удовлетворительно описывают изотерму в “своем” интервале, но существенно отличаются от экспериментальных значений в другом интервале. Поэтому нами предложен подход для оценки адсорбционных характеристик нескольких типов активных центров, основанный на обобщении классического уравнения Ленгмюра.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ВЫВОД ОБОБЩЕННОГО УРАВНЕНИЯ ИЗОТЕРМЫ ЛЕНГМЮРА. Будем считать, что на поверхности существует несколько типов центров адсорбции, отличающихся по своим энергетическим характеристикам. Рассмотрим систему, состоящую из N_i адсорбционных центров каждого i -го типа ($i = 1, \dots, n$), причем полное число таких центров составляет N :

$$\sum_{i=1}^n N_i = N \quad (2)$$

или, вводя величины относительного количества центров различных типов на поверхности:

$$\alpha_i = \frac{N_i}{N}, \quad \sum_{i=1}^n \alpha_i = 1. \quad (3)$$

В соответствии с допущениями, используемыми при выводе классического уравнения Ленгмюра для изотермы локализованной адсорбции (см., например, [4]), будем считать, что на каждом центре может адсорбироваться не более одной молекулы, и молекулы, адсорбированные на разных центрах, не взаимодействуют между собой. Тогда, используя стандартный подход, основанный на представлении большой статистической суммы в виде производящей функции, генерирующей канонические статистические суммы (см. [4, 5]), можно представить большую статистическую сумму такой системы в виде:

$$\Xi_N = \prod_{i=1}^n \left[(1 + b_i z)^{N_i} \right], \quad (4)$$

где b_i — характеристические величины, учитывающие вклад энергии адсорбции на центрах i -го типа E_i в статистическую сумму:

$$b_i = \exp\{\mu_{0i}/RT\} \cdot \exp(-E_i/RT). \quad (5)$$

Здесь величины μ_{0i} учитывают изменения канонической статистической суммы системы, состоящей из изолированной молекулы адсорбата и изолированного адсорбционного центра i -го типа, при образовании адсорбционного комплекса “молекула + адсорбционный центр”, обусловленные изменениями колебательных, вращательных и внутренних электронных степеней свободы. Если принять (в этом приближении) систему адсорбата идеальной, то абсолютная активность равна относительному давлению адсорбата:

$$z = p/p_S, \quad (6)$$

где p_S — давление насыщения.

Формально приписывая каждому типу центров свою абсолютную активность z_i (см. [4, 6]), можно определить коэффициенты заполнения центров i -го типа θ_i :

$$\theta_i = \frac{\partial \ln \Xi_N}{\partial \ln z_i} = \frac{b_i z_i}{1 + b_i z_i}. \quad (7)$$

Тогда, поскольку в системе присутствует адсорбат только одного типа (все $z_i = z$), полный коэффициент заполнения, то есть адсорбция, нормированная на максимальную адсорбцию в системе n типов адсорбционных центров, составит:

$$\theta = \frac{a}{a_m} = \sum_{i=1}^n \alpha_i \theta_i = \sum_{i=1}^n \left(\alpha_i \frac{b_i z}{1 + b_i z} \right). \quad (8)$$

Таким образом, уравнение (8), совместно с ура-

внением (3), описывает изотерму адсорбции ленгмюровского вида для системы n типов адсорбционных центров. Кроме того, по значениям характеристических величин b_i возможно оценить относительные энергии адсорбции на центрах различного типа (i и j), поскольку из уравнения (5) следует, что

$$\begin{aligned} E_i - E_j &= -RT[\ln(b_i/b_j) - (\mu_{0i} - \mu_{0j})] \approx \\ &\approx -RT \ln(b_i/b_j). \end{aligned} \quad (9)$$

Оценку по уравнению (9) можно использовать, если считать, что величины μ_{0i} приблизительно одинаковы для различных типов адсорбционных центров.

Очевидно, что в двух предельных случаях уравнение (8) переходит в классическое уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра (1): если в системе присутствуют только центры одного типа, то есть $n=1$, $b_1=b$ (а); либо все n типов адсорбционных центров эквивалентны: все $\alpha_i = \alpha = 1/n$ и все $b_i = b$ равны между собой (б).

Система уравнений (3), (8) зависит от $2n$ параметров: a_m , α_i ($i = 1, \dots, n-1$) и b_i ($i = 1, \dots, n$). В принципе, оценивая по экспериментальным данным величину предельной адсорбции a_m и варьируя эти параметры, можно фитировать экспериментальную изотерму. Практически, учитывая тот факт, что экспериментальные данные неизбежно содержат погрешности, такое фитирование можно выполнить лишь для систем с небольшим числом типов адсорбционных центров.

ПРОЦЕДУРА, РЕЗУЛЬТАТЫ ФИТИРОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ. Выше было указано, что центрами адсорбции воды в структуре Мп-клиноптилолита являются преимущественно катионы Mn^{2+} , локализованные в 8- и 10-членных каналах, и лишь незначительную долю составляют катионы, расположенные в иных структурных позициях. Поэтому для дальнейшего рассмотрения мы ограничимся системой двух типов адсорбционных центров ($n=2$, $\alpha_2 = 1-\alpha_1$). Для этой системы обобщенное уравнение Ленгмюра (8) имеет вид:

$$a = a_m z \left[\frac{\alpha_1 b_1}{1 + b_1 z} + \frac{(1 - \alpha_1) b_2}{1 + b_2 z} \right] \quad (10)$$

либо, в стандартных координатах уравнения Ленгмюра $\{z/a; z\}$:

$$\frac{z}{a} = \frac{1}{a_m} \frac{(1+b_1 z)(1+b_2 z)}{\alpha_1 b_1 + (1-\alpha_1) b_2 + b_1 b_2 z}. \quad (11)$$

Для фитирования экспериментальной изотермы по обобщенному уравнению (10) на персональном компьютере был имплементирован метод наименьших квадратов в соответствии с алгоритмом, приведенным в работе [7]. Значения параметров составили: $a_m = 8.5$ ммоль/г; $\alpha_1 = 0.65$; $b_1 = 1.9 \cdot 10^2$; $b_2 = 4.0$. Из рис. 1 и 3 (кривые 3) следует, что результат фитирования существенно лучше описывает экспериментальную изотерму в обоих указанных выше интервалах. Также на рис. 1 приведены “парциальные” адсорбции на каждом из двух упомянутых выше типов центров (кривые 4 и 5 соответственно). Видно, что адсорбция на центрах первого типа возрастает почти исключительно в первом интервале относительных давлений и остается практически неизменной при $p/p_s > 0.35$. Адсорбция на центрах второго типа плавно растет во всем интервале относительных давлений.

Следует отметить, что вычисленные по обобщенному уравнению Ленгмюра значения b_1 и b_2 существенно отличаются от указанных выше значений, рассчитанных по классическому уравнению Ленгмюра. Также найденные по приведенным выше величинам “парциальные” значения предельных адсорбций $a_{mi} = a_m \cdot \alpha_i$ составляют 5.5 и 3.0 ммоль/г для первого и второго интервала соответственно, что существенно отличается от значений, полученных фитированием изотермы в каждом из участков по классическому уравнению Ленгмюра. Сумма этих величин близка к предельной величине адсорбции, оцененной по теории объемного заполнения М.М.Дубинина.

По соотношению (9) можно оценить разницу энергий адсорбции молекулы воды на центрах двух типов: $E_1 - E_2 \approx -10$ кДж/моль. Эту величину можно сравнить с приведенными выше экспериментальными значениями дифференциальных теплот адсорбции в первом и втором интервале. Разница между этими экспериментальными значениями составляет 22 кДж/моль, что вдвое превосходит величину, найденную по предложенному обобщенному уравнению Ленгмюра. Причина такого несовпадения, очевидно, состоит в том, что обобщенное уравнение Ленгмюра описывает мономолекулярную адсорбцию, а фактически в местах локализации катионов могут образовываться аквакомплексы, то есть микрокластеры, состоящие из нескольких молекул воды. Для описания обусловленных этим фактором эффектов необходимо, во-первых, дальнейшее обобщение уравнения для уче-

та взаимодействий молекул внутри кластера и взаимодействий молекул кластера с адсорбционным центром, и, во-вторых, практическое определение соответствующих энергетических факторов путем квантово-химических расчетов. Такой подход для системы с центрами адсорбции только одного типа был разработан нами в работах [8, 9]. Отметим, что энергия водородных связей, образующихся между молекулами воды в адсорбированных микрокластерах, по порядку величины составляет 10 кДж/моль, что численно поясняет указанное выше несовпадение.

ВЫВОДЫ. Представлен молекулярно-статистический вывод обобщенного уравнения Ленгмюра, описывающего изотерму адсорбции в системе, в которой существуют несколько типов адсорбционных центров, в допущениях, что на каждом центре может адсорбироваться не более одной молекулы, и взаимодействие между молекулами, адсорбированными на различных центрах, отсутствует. Предложенное уравнение применено к экспериментально измеренной изотерме адсорбции воды на активных центрах — ионах Mn^{2+} , локализованных в 8- и 10-членных каналах структуры клиноптилолита. Показано, что это уравнение значительно лучше, чем классическое уравнение Ленгмюра, описывает адсорбцию воды в такой системе. Оцененные по предложенному уравнению энергетические параметры адсорбции удовлетворительно согласуются с данными калориметрического эксперимента.

РЕЗЮМЕ. Запропоновано узагальнення рівняння ізотерми Ленгмюра для опису ізотерми адсорбції в системі, в якій існують кілька типів адсорбційних центрів, у припущенні, що на кожному центрі може бути адсорбовано не більше однієї молекули, і взаємодія між молекулами, адсорбованими на різних центрах, відсутня. Рівняння застосовано до експериментально вимірюваної ізотерми адсорбції води на активних центрах — іонах Mn^{2+} , локалізованих у 8- і 10-члених каналах структури кліноптилоліту.

SUMMARY. The generalised Langmuir isotherm equation is proposed for the description of adsorption isotherm in the system which consists of several types of adsorption centres, assuming that each centre can accommodate at most one molecule, and the molecules adsorbed on different centres do not interact with each other. The proposed equation is applied to the experimental adsorption isotherm of water on the active centres — Mn^{2+} ions localised in the 8- and 10-member channels of the Clinoptilolite structure.

1. Тарасевич Ю.И., Руденко В.М., Поляков В.Е. // Укр. хим. журн. -1981. -**47**, № 6. -С. 603—609.
2. Godelitsas A., Armbruster T. // Micropor. Mesopor. Mater. -2003. -**61**, № 1–3. -Р. 3—24.
3. Adamson A.W., Gast A.P. Physical Chemistry of Surfaces. -New York: Wiley, 1997.
4. Хилл Т.Л. Статистическая механика. -М.: Изд-во иностр. лит., 1960.
5. McQuarrie D.A. Statistical Mechanics. -New York: Harper & Row, 1976.
6. Шулепов Ю.В., Аксененко Е.В. Решеточный газ. Введение в теорию и избранные приложения. - Киев: Наук. думка, 1981.
7. Press W.H., Teukolsky S.A., Vetterling W.T., Flannery B.P. Numerical Recipes. -Cambridge: Cambridge University Press, 2007.
8. Тарасевич Ю.И., Аксененко Е.В. // Теорет. и эксперимент. химия. -2005. -**41**, № 5. -С. 283—289.
9. Тарасевич Ю.И., Аксененко Е.В., Бондаренко С.В., Жукова А.И. // Там же. -2007. -**43**, № 8. -С. 176—182.

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

Поступила 30.12.2010

УДК 546.98–544.174.2

С.Н. Шишкина, Р.Л. Галаган, Б.Ф. Минаев

УФ-СПЕКТРОСКОПИЯ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ХЕМОСОРБЦИОННОГО КОМПЛЕКСА ПАЛЛАДИЙ (II) ГИДРОКСИДА С ЦИТРАТ-ИОНОМ

Предложен трехстадийный метод получения полиметаллических нанокомпозитов на основе палладия, включающий получение стабилизированного цитратом коллоидного раствора $\text{Pd}(\text{OH})_2$; коагуляцию коллоида ионами переходных металлов; термическое разложение полученного осадка. С целью определения возможности образования металлических наночастиц палладия на первой стадии рассчитаны их УФ-спектры поглощения в рамках классической теории Ми. Поскольку восстановление Pd^{2+} на данной стадии не подтверждено ни в литературе, ни проведенными расчетами, нами предложена модель хемосорбционного комплекса гидроксида палладия с цитрат-ионом. Электронный спектр гидроксида палладия, рассчитанный в рамках метода TD-DFT, аналогичен по форме экспериментальной кривой. Представлен анализ разрешенных по спину одноэлектронных переходов, характеризующих поглощение в областях максимумов на УФ-спектре исследуемого раствора.

Селективность и специфичность действия катализаторов на основе палладия широко известны. Металлический палладий и его комплексы являются катализаторами многих органических реакций, соединения палладия выступают в роли промежуточных продуктов в разнообразных органических синтезах [1]. Нельзя недооценивать значение палладия в катализе окислительно-восстановительных реакций в топливных элементах, в устройствах для доокисления оксидов азота и углерода (II). Палладий в этих и многих других процессах обычно используют в виде металлических наночастиц или композитов, включающих другие переходные металлы. Последние имеют ряд преимуществ в сравнении с однокомпонентными: они часто проявляют большую каталитическую активность и селективность, при этом введение в состав наночастицы другого металла или металлов повышает их устойчивость к химическим отравле-

ниям и механическому истиранию. Разработка методов синтеза таких частиц и исследование их свойств является актуальной задачей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. В основу синтеза положена известная методика восстановления палладия из раствора его солей цитрат-анионом. Авторами [2, 3] показано, что при длительном нагревании водного раствора соли палладия с натрий цитратом происходит окислительно-восстановительная реакция, в результате которой палладий-катион восстанавливается до металлического палладия в виде наночастиц. Отличием разработанной нами методики от известных в литературе является введение стехиометрического количества щелочи и отсутствие длительного нагревания реакционной смеси. По нашему мнению, такая модификация методики позволяет получать не восстановленный металл, а коллоидный раствор гидроксида палладия, стабилизированный цитрат-ани-

онами. Измеренный по окончании реакции УФ-спектр не имел полос, характерных для ионов палладия, а лишь максимум при 260 нм (кривая 1 на рис. 1), который авторами работы [4] интерпретировался как плазмонное поглощение наночастиц палладия. До недавнего времени спектры наночастиц палладия в ультрафиолетовой области не были известны, так как органические восстановители и стабилизаторы сами имеют интенсивное поглощение в этой области. Однако относительно недавно авторы [5, 6] получили гидрозоль металлического палладия воздействием γ -излучения на раствор Pd^{2+} , что позволило снять спектр наночастиц в УФ-области. Спектр имеет одну полосу с максимумом при 230 нм, интенсивность которой плавно падает в длинноволновую область.

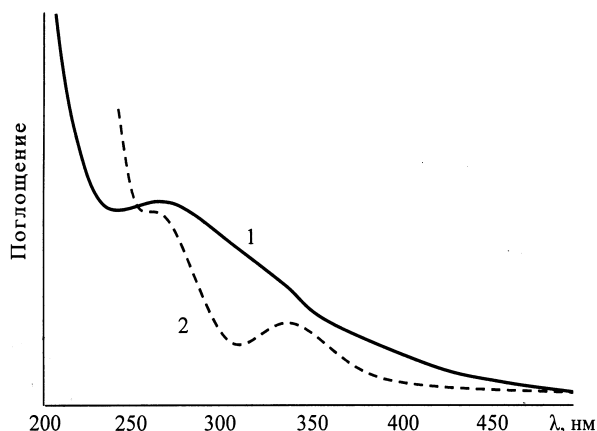


Рис. 1. Спектр УФ-поглощения коллоидного раствора палладий гидроксида (1) и электронный спектр модельного соединения, рассчитанный методом TDDFT B3-LYP/Lan12DZ (2).

Аналогичный оптический спектр поглощения наночастиц палладия был получен нами при расчетах, проведенных в рамках теории Ми. Расчетная кривая поглощения для наночастиц диаметром 5 нм имеет максимум при 230 нм (рис. 2), при увеличении диаметра частиц до 20 нм максимум поглощения смещается до 240 нм. Однако заметного увеличения поглощения при 260 нм в расчетном спектре не наблюдается.

Все это позволяет предположить образование на данной стадии процесса коллоидного раствора палладий (II) гидроксида, стабилизированного хемосорбированными цитрат-анионами. Процесс образования такого коллоида для использованных нами молярных соотношений можно описать следующим уравнением:

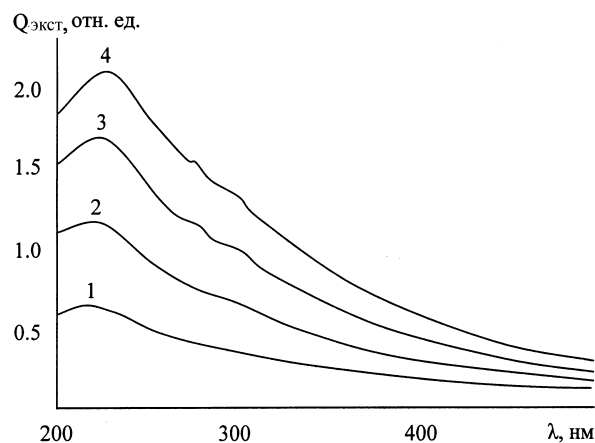
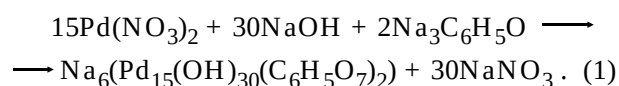
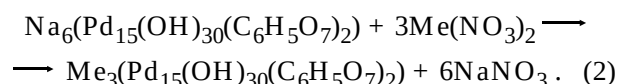


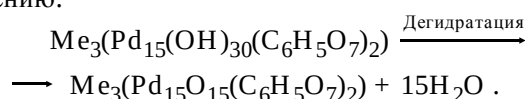
Рис. 2. Оптический спектр поглощения наночастиц металлического палладия разного диаметра, рассчитанный по теории Ми: 1 — 5 нм; 2 — 10; 3 — 15; 4 — 20 нм.



На следующем этапе синтеза коллоидный гидроксид палладия осаждали катионами переходных металлов, промывали осадок декантацией и высушивали его при температуре 105 °С:



Повышение температуры выше 150 °С приводит к значительной потере массы осадка, что свидетельствует о протекании дегидратации по уравнению:



Полученный черный неэлектропроводный порошок, по данным дифрактометрического анализа, имел аморфную структуру, что вполне соответствует предположению об образовании на данной стадии оксида палладия, содержащего также катионы металла-осадителя, формирующие ионные связи с хемосорбированным цитратом (уравнение (3)). Сухой осадок при нагревании до 300—350 °С разлагается со взрывом, в результате чего образуется черный электропроводящий порошок. Рентгенодифрактометрическое исследование показало наличие высокодисперсной кристаллической фазы с ГЦК-решеткой (рис. 3).

Такой инициируемый нагреванием окислительно-восстановительный процесс можно описать

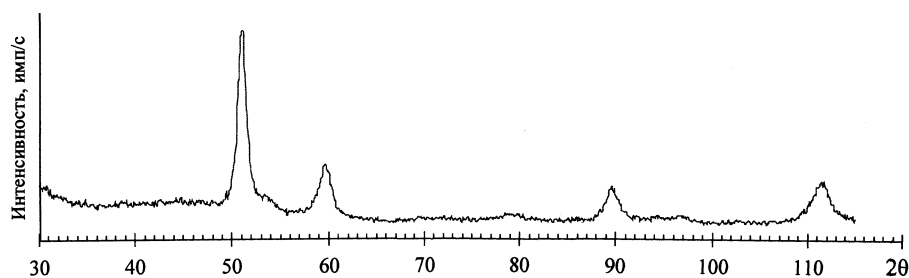
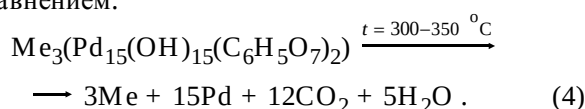


Рис. 3. Дифрактограмма образца полиметаллического нанокompозита палладия с кобальтом. Излучение FeK_{α} , $\lambda = 1.93604$.

уравнением:



Восстановление Pd^{2+} и ионов соответствующего металла-осадителя до нуль-валентного состояния происходит за счет цитрата, адсорбированного частицами палладий оксида. Таким образом, цитрат в данном процессе играет роль стабилизатора на стадии коллоидного раствора и восстановителя при разложении коагулированного осадка.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ.

Нами было проведено квантово-химическое моделирование хемосорбционного комплекса палладий гидроксида, образованного на первой стадии процесса (уравнение (1)). Исследование этой стадии процесса включает квантово-химическую оптимизацию геометрии предложенного нами модельного комплекса палладий гидроксида с цитратом и TD-DFT-расчет его электронного спектра поглощения. Коллоидный раствор палладий гидроксида представляет собой мицеллярную систему, в которой взаимодействию с цитратом доступна лишь часть звеньев. Известно, что гидроксиды переходных металлов образуют полимерные цепи, в которых молекулы связаны между собой оловыми мостиками [7]. Образование таких полимеров мы предполагаем и для гидроксида палладия. Поверхность коллоидной частицы мы моделируем тремя молекулами гидроксида палладия, связанных оловыми мостиками (рис. 4).

Все расчеты осуществляли при помощи пакета программ Gaussian 03 [8]. Оптимизация геометрии проводилась в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием обменного функционала Бекке [9] и корреляционного функционала Ли-Янга-Пар-

ра [10] (B3-LYP). Для атомов палладия использовали стандартный базисный набор double- ξ с эффективным остовым потенциалом LANL2 [11]. Рассчитанный колебательный спектр модельного комплекса не имел негативных частот, что говорит о принципиальной возможности существования такой структуры. Основываясь на опти-

мизированной геометрии комплекса, мы рассчитали его электронный спектр в рамках метода зависящего от времени функционала плотности TD-DFT [12] в вакуумном приближении. Визуализация геометрического строения осуществлялась с использованием программы Chem Craft версии 1.4 [13].

Для воспроизведения экспериментального спектра коллоидного раствора палладий гидроксида нами были рассчитаны 200 разрешенных по спину синглет-синглетных электронных переходов с энергией до 5.88 эВ. Профиль кривых электронного спектра смоделирован с помощью программы SWizard 4.6 [14, 5] на основе функции распределения Гаусса.

Форма рассчитанной кривой электронного спектра удовлетворительно соотносится с УФ-спектром коллоидного раствора палладий гидроксида, хотя недостаточно точно воспроизводит соотношения интенсивностей пиков (рис. 1). Так, область интенсивного поглощения на расчетной кривой при 260 нм хорошо согласуется с экспериментальными данными, в то время как второму рассчитанному пику при 340 нм в УФ-спектре со-

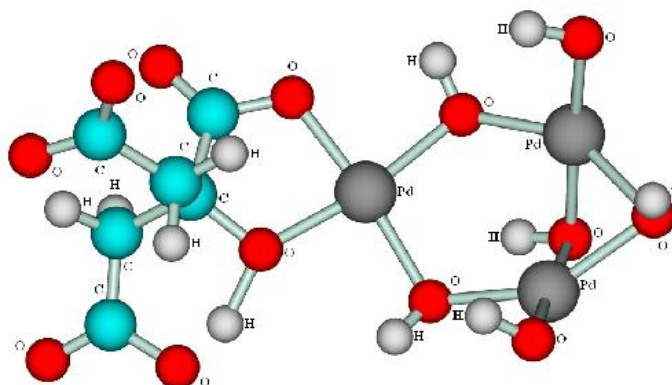


Рис. 4. Оптимизированная структура комплекса палладий гидроксида с цитрат-анионом.

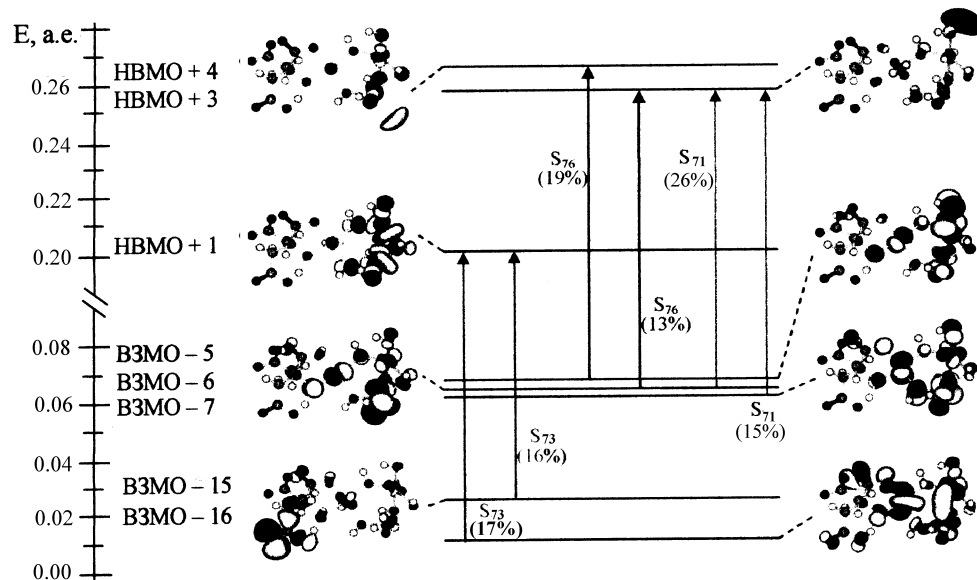


Рис. 5. Энергетическая диаграмма одноэлектронных переходов модельного комплекса палладий гидроксида для интервала энергий 4.46—4.61 эВ.

ответствует едва заметное плечо. Это можно объяснить погрешностями метода квантово-химического расчета и несовершенством выбранной модели, поскольку точно воспроизвести структурную формулу образованного коллоида не представляется возможным. Однако полученный результат позволяет сделать качественные выводы о природе электронных переходов в комплексном соединении палладий гидроксида с цитратом, образованном на первой стадии синтеза наночастиц.

Экспериментальному пику в области 260 нм отвечают три рассчитанных электронных перехода с энергиями 4.46, 4.56 и 4.61 эВ. Результаты расчета одноэлектронных спектров модельного комплекса палладий гидроксида для данной области поглощения приведены на рис. 5. Наиболее интенсивный переход $S^0 \rightarrow S_{73}^*$ в этой области является многоконфигурационным с преимущественными вкладами двух возбуждений:

VЗМО–16 $\rightarrow$ HBMO+1;
VЗМО–15 $\rightarrow$ HBMO+1.

Орбиталь VЗМО–16 имеет энергию 0.42 эВ и локализована на палладий гидроксида с незначительным вкладом от органической части молекулы, VЗМО–15-орбиталь (0.80 эВ) достаточно сильно отличается от нее по энергии и является π -орбиталью на карбоксильной группе цитратной кислоты. Так как оба перехода происходят на HBMO+1-орбитали, состоящей из π -орбиталей кислорода и d -орбиталей палладия и практически полностью локализованной на палладий гидроксида, мож-

но говорить о переносе заряда при переходе на неорганическую часть комплекса. Два других перехода в этой области происходят с группы вырожденных орбиталей VЗМО–5, VЗМО–6 и VЗМО–7 на более высокие вакантные орбитали HBMO+3 и HBMO+4. Последние также очень близки по энергии (6.92 и 7.12 эВ соответственно), но являются сильно разрыхляющими по связям Pd–O, вследствие чего сильно дестабилизируют молекулу. Это обуславливает невысокую интенсивность перехо-

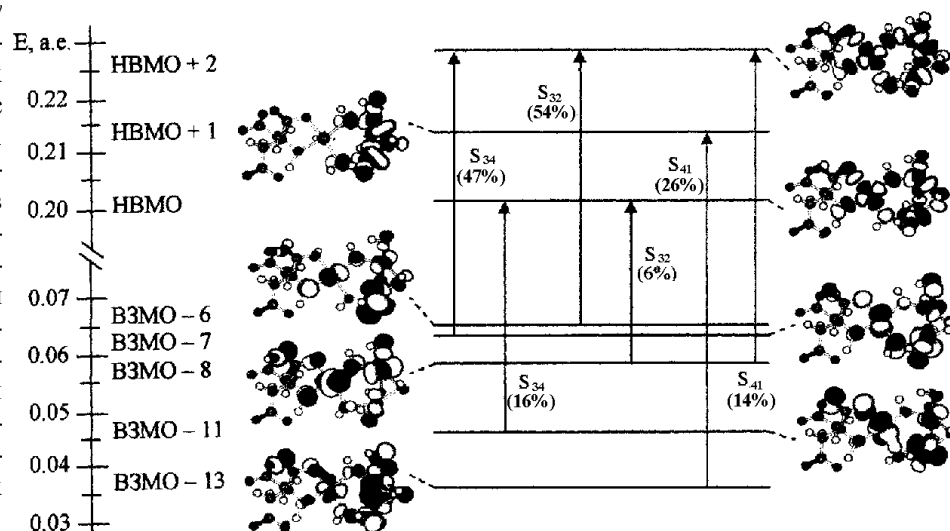


Рис. 6. Энергетическая диаграмма одноэлектронных спектров модельного комплекса палладий гидроксида для интервала энергий 3.51—3.76 эВ.

дов на данные орбитали (таблица).

Незначительное увеличение поглощения в области 340 нм также обусловлено тремя электронными переходами, основные характеристики которых приведены в таблице. Переходы $S^0-S_{34}^*$ и $S^0-S_{32}^*$, имеющие большую силу осциллятора, формируют данный пик. Их можно считать одноэлектронными с возбуждением электронов с двух вырожденных орбиталей ВЗМО–6 и ВЗМО–7. Обе орбитали локализованы на неорганической части молекулы и являются типичными связывающими орбиталями π -типа (рис. 6), образованными преимущественно d -орбиталями палладия. Возбуждение электронов при переходах в данной области происходит на НВМО+2-орбитали, локализованной на палладий гидроксиде. Эта орбиталь является сильно разрыхляющей π^* -орбиталью, дестабилизируя комплекс по всем связям Pd–O. Важно отметить, что орбитали, участвующие в электронных

переходах в данной области, локализованы на неорганической части молекулы.

ВЫВОДЫ. Проведено спектроскопическое исследование продукта взаимодействия Pd^{2+} со щелочью в присутствии цитрата. Полученный спектр имеет максимум поглощения при 260 нм. Отнесение данного пика к плазменному поглощению палладиевых наночастиц противоречит литературным данным и выполненному нами расчету по классической теории Ми. Для предложенного нами модельного комплекса наблюдалось хорошее совпадение рассчитанного с использованием метода TD-DFT электронного спектра с экспериментальной кривой, что подтверждает образование коллоидного гидроксида палладия. Вибрационный спектр оптимизированного по методу DFT комплекса гидроксида палладия не имел негативных частот, что свидетельствует о принципиальной возможности существования такой структуры. Анализ одноэлектронных возбуждений по-

Рассчитанные электронные переходы с $f > 0.01$ для комплекса гидроксида палладия с цитрат-анионом

№	λ , нм	E , эВ	Сила осциллятора	Переходы
18	449.3	2.76	0.0124	ВЗМО–3 $\rightarrow$ НВМО+2 (+10 %); ВЗМО–12 $\rightarrow$ НВМО+0 (8 %); ВЗМО–8 $\rightarrow$ НВМО+0 (+8 %); ВЗМО–13 $\rightarrow$ НВМО+0 (8 %); ВЗМО–16 $\rightarrow$ НВМО+0 (7 %); ВЗМО–10 $\rightarrow$ НВМО+2 (+7 %); ВЗМО–10 $\rightarrow$ НВМО+0 (+5 %)
28	368.0	3.37	0.0123	ВЗМО–8 $\rightarrow$ НВМО+1 (+45 %); ВЗМО–4 $\rightarrow$ НВМО+2 (15 %); ВЗМО–13 $\rightarrow$ НВМО+1 (6 %)
32	352.9	3.51	0.0247	ВЗМО–6 $\rightarrow$ НВМО+2 (+54 %); ВЗМО–8 $\rightarrow$ НВМО+0 (+6 %)
34	344.6	3.60	0.0284	ВЗМО–7 $\rightarrow$ НВМО+2 (+47 %); ВЗМО–11 $\rightarrow$ НВМО+0 (16 %); ВЗМО–8 $\rightarrow$ НВМО+2 (+5 %)
41	329.4	3.76	0.0207	ВЗМО–13 $\rightarrow$ НВМО+1 (+26 %); ВЗМО–8 $\rightarrow$ НВМО+2 (14 %); ВЗМО–14 $\rightarrow$ НВМО+0 (9 %)
42	325.6	3.81	0.0124	ВЗМО–10 $\rightarrow$ НВМО+2 (+18 %); ВЗМО–12 $\rightarrow$ НВМО+0 (+13 %); ВЗМО–8 $\rightarrow$ НВМО+2 (11 %); ВЗМО–3 $\rightarrow$ НВМО+4 (+5 %); ВЗМО–13 $\rightarrow$ НВМО+2 (5 %); ВЗМО–16 $\rightarrow$ НВМО+0 (5 %)
52	302.6	4.10	0.0114	ВЗМО–3 $\rightarrow$ НВМО+5 (+91 %)
54	297.0	4.22	0.0163	ВЗМО–18 $\rightarrow$ НВМО+0 (+19 %); ВЗМО–14 $\rightarrow$ НВМО+2 (+11 %); ВЗМО–12 $\rightarrow$ НВМО+2 (10 %); ВЗМО–20 $\rightarrow$ НВМО+1 (6 %); ВЗМО–14 $\rightarrow$ НВМО+0 (+5 %)
55	295.1	4.20	0.0147	ВЗМО–12 $\rightarrow$ НВМО+2 (+21 %); ВЗМО–18 $\rightarrow$ НВМО+0 (+12 %); ВЗМО–18 $\rightarrow$ НВМО+1 (11 %); ВЗМО–15 $\rightarrow$ НВМО+0 (+11 %); ВЗМО–22 $\rightarrow$ НВМО+1 (+5 %)
59	292.0	4.25	0.0124	ВЗМО–15 $\rightarrow$ НВМО+0 (+31 %); ВЗМО–14 $\rightarrow$ НВМО+2 (22 %); ВЗМО–12 $\rightarrow$ НВМО+2 (9 %); ВЗМО–16 $\rightarrow$ НВМО+0 (+8 %); ВЗМО–17 $\rightarrow$ НВМО+0 (5 %)
60	290.8	4.26	0.0157	ВЗМО–4 $\rightarrow$ НВМО+3 (+50 %); ВЗМО–3 $\rightarrow$ НВМО+6 (+19 %); ВЗМО–12 $\rightarrow$ НВМО+2 (6 %)
63	285.6	4.34	0.0198	ВЗМО–14 $\rightarrow$ НВМО+2 (+21 %); ВЗМО–4 $\rightarrow$ НВМО+4 (16 %); ВЗМО–17 $\rightarrow$ НВМО+0 (13 %); ВЗМО–5 $\rightarrow$ НВМО+3 (9 %)
64	284.4	4.36	0.0111	ВЗМО–5 $\rightarrow$ НВМО+3 (+33 %); ВЗМО–17 $\rightarrow$ НВМО+0 (14 %); ВЗМО–4 $\rightarrow$ НВМО+4 (+12 %); ВЗМО–14 $\rightarrow$ НВМО+2 (+7 %)

№	λ , нм	E , эВ	Сила ос- циллятора	Переходы
67	281.4	4.41	0.0114	B3MO-4 $\rightarrow$ HBMO+4 (+25 %); B3MO-5 $\rightarrow$ HBMO+3 (22 %); B3MO-0 $\rightarrow$ HBMO+8 (9 %); B3MO-3 $\rightarrow$ HBMO+6 (7 %); B3MO-0 $\rightarrow$ HBMO+7 (+6 %)
71	278.2	4.46	0.0235	B3MO-6 $\rightarrow$ HBMO+3 (+26 %); B3MO-7 $\rightarrow$ HBMO+3 (+15 %); B3MO-5 $\rightarrow$ HBMO+4 (+13 %); B3MO-6 $\rightarrow$ HBMO+4 (+11 %); B3MO-4 $\rightarrow$ HBMO+4 (8 %)
73	271.8	4.56	0.0403	B3MO-16 $\rightarrow$ HBMO+1 (+17 %); B3MO-15 $\rightarrow$ BMO+1 (+16 %); B3MO-7 $\rightarrow$ HBMO+3 (13 %); B3MO-4 $\rightarrow$ HBMO+5 (9 %); B3MO-6 $\rightarrow$ HBMO+3 (+6 %)
76	268.9	4.61	0.0332	B3MO-5 $\rightarrow$ HBMO+4 (+19 %); B3MO-6 $\rightarrow$ HBMO+3 (13 %); B3MO-17 $\rightarrow$ HBMO+1 (12 %); B3MO-16 $\rightarrow$ HBMO+1 (+9 %); B3MO-5 $\rightarrow$ HBMO+5 (+7 %); B3MO-20 $\rightarrow$ HBMO+0 (6 %)
80	267.2	4.64	0.0299	B3MO-15 $\rightarrow$ HBMO+1 (+27 %); B3MO-7 $\rightarrow$ HBMO+3 (13 %); B3MO-16 $\rightarrow$ HBMO+1 (7 %); B3MO-20 $\rightarrow$ HBMO (7 %); B3MO-4 $\rightarrow$ HBMO+5 (+5 %)
84	264.4	4.69	0.0161	B3MO-17 $\rightarrow$ HBMO+1 (+15 %); B3MO-23 $\rightarrow$ HBMO+0 (+13 %); B3MO-5 $\rightarrow$ HBMO+5 (10 %); B3MO-6 $\rightarrow$ HBMO+4 (+8 %); B3MO-20 $\rightarrow$ HBMO+0 (7 %)
102	251.8	4.92	0.0119	B3MO-8 $\rightarrow$ HBMO+4 (+25 %); B3MO-10 $\rightarrow$ HBMO+4 (+19 %); B3MO-9 $\rightarrow$ HBMO+4 (10 %); B3MO-3 $\rightarrow$ HBMO+9 (10 %); B3MO-3 $\rightarrow$ HBMO+10 (+5 %)
107	248.8	4.98	0.0119	B3MO-5 $\rightarrow$ HBMO+6 (+16 %); B3MO-8 $\rightarrow$ HBMO+4 (+13 %) ; B3MO-1 $\rightarrow$ HBMO+10 (12 %); B3MO-19 $\rightarrow$ HBMO+0 (7 %); B3MO-1 $\rightarrow$ HBMO+11 (+6 %); B3MO-3 $\rightarrow$ HBMO+8 (5 %)
108	248.5	4.99	0.0456	B3MO-19 $\rightarrow$ HBMO+0 (+21 %); B3MO-6 $\rightarrow$ HBMO+6 (+8 %); B3MO-5 $\rightarrow$ HBMO+6 (+7 %); B3MO-9 $\rightarrow$ HBMO+4 (5 %)
117	242.7	5.11	0.0110	B3MO-4 $\rightarrow$ HBMO+7 (+14 %); B3MO-21 $\rightarrow$ HBMO+0 (+10 %); B3MO-22 $\rightarrow$ HBMO+0 (+10 %); B3MO-16 $\rightarrow$ HBMO+2 (7 %); B3MO-25 $\rightarrow$ HBMO+0 (+6 %); B3MO-22 $\rightarrow$ HBMO+1 (+5 %)
118	242.5	5.11	0.0656	B3MO-17 $\rightarrow$ HBMO+2 (+16 %); B3MO-21 $\rightarrow$ HBMO+0 (13 %); B3MO-22 $\rightarrow$ HBMO+0 (+10 %); B3MO-18 $\rightarrow$ HBMO+2 (9 %); B3MO-24 $\rightarrow$ HBMO+0 (+6 %); B3MO-8 $\rightarrow$ HBMO+5 (6 %)
120	241.6	5.13	0.0114	B3MO-3 $\rightarrow$ HBMO+8 (+40 %); B3MO-3 $\rightarrow$ HBMO+12 (+20 %); B3MO-3 $\rightarrow$ HBMO+10 (6 %)
121	241.4	5.14	0.0395	B3MO-23 $\rightarrow$ HBMO+0 (+15 %); B3MO-4 $\rightarrow$ HBMO+7 (+15 %); B3MO-22 $\rightarrow$ HBMO+1 (9 %); B3MO-7 $\rightarrow$ HBMO+6 (8 %); B3MO-20 $\rightarrow$ HBMO (+6 %); B3MO-11 $\rightarrow$ HBMO+3 (+6 %); B3MO-6 $\rightarrow$ HBMO+6 (+5 %)
122	240.6	5.15	0.0709	B3MO-9 $\rightarrow$ HBMO+5 (+22 %); B3MO-8 $\rightarrow$ HBMO+5 (+9 %); B3MO-10 $\rightarrow$ HBMO+5 (9 %); B3MO-21 $\rightarrow$ HBMO+0 (+7 %); B3MO-0 $\rightarrow$ HBMO+12 (6 %)
123	240.1	5.16	0.0140	B3MO-25 $\rightarrow$ HBMO+0 (+12 %); B3MO-8 $\rightarrow$ HBMO+6 (+7 %); B3MO-17 $\rightarrow$ HBMO+2 (7 %); B3MO-8 $\rightarrow$ HBMO+11 (+6 %)
124	239.9	5.17	0.0116	B3MO $\rightarrow$ HBMO+12 (+73 %); B3MO-0 $\rightarrow$ HBMO+15 (+8 %)
125	238.2	5.21	0.0181	B3MO-10 $\rightarrow$ HBMO+5 (+13 %); B3MO-25 $\rightarrow$ HBMO+0 (+10 %); B3MO-11 $\rightarrow$ HBMO+4 (+9 %); B3MO-9 $\rightarrow$ HBMO+5 (+5 %)
127	237.7	5.22	0.0196	B3MO-3 $\rightarrow$ HBMO+10 (+17 %); B3MO-20 $\rightarrow$ HBMO+1 (11 %); B3MO-5 $\rightarrow$ HBMO+7 (+9 %); B3MO-21 $\rightarrow$ HBMO+1 (7 %); B3MO-3 $\rightarrow$ HBMO+12 (+7 %)
131	236.5	5.24	0.0142	B3MO-10 $\rightarrow$ HBMO+5 (+19 %); B3MO-5 $\rightarrow$ HBMO+7 (18 %); B3MO-11 $\rightarrow$ HBMO+4 (12 %); B3MO-9 $\rightarrow$ HBMO+5 (+8 %)
134	235.2	5.27	0.0174	B3MO-8 $\rightarrow$ HBMO+6 (+39 %); B3MO-6 $\rightarrow$ HBMO+7 (+14 %)
136	234.3	5.29	0.0102	B3MO-18 $\rightarrow$ HBMO+2 (+25 %); B3MO-24 $\rightarrow$ HBMO+1 (+11 %); B3MO-6 $\rightarrow$ HBMO+7 (11 %); B3MO-19 $\rightarrow$ HBMO+1 (5 %); B3MO-20 $\rightarrow$ HBMO+1 (5 %)

№	λ , нм	E , эВ	Сила осциллятора	Переходы
139	233.3	5.31	0.0279	B3MO-24 $\rightarrow$ HBMO+0 (+21 %); B3MO-6 $\rightarrow$ HBMO+7 (+15 %); B3MO-3 $\rightarrow$ HBMO+12 (+7 %); B3MO-22 $\rightarrow$ HBMO+1 (+6 %)
140	232.1	5.34	0.0121	B3MO-13 $\rightarrow$ HBMO+3 (+23 %); B3MO-9 $\rightarrow$ HBMO+6 (+21 %); B3MO-12 $\rightarrow$ HBMO+3 (10 %); B3MO-7 $\rightarrow$ HBMO+7 (10 %); B3MO-24 $\rightarrow$ HBMO+1 (6 %)
143	231.5	5.36	0.0213	B3MO-15 $\rightarrow$ HBMO+8 (+22 %); B3MO-19 $\rightarrow$ HBMO+1 (15 %)
145	231.1	5.37	0.0107	B3MO-11 $\rightarrow$ HBMO+5 (+12 %); B3MO-7 $\rightarrow$ HBMO+7 (10 %); B3MO-15 $\rightarrow$ HBMO+8 (10 %); B3MO-9 $\rightarrow$ HBMO+6 (+9 %); B3MO-13 $\rightarrow$ HBMO+3 (7 %); B3MO-14 $\rightarrow$ HBMO+3 (+5 %)
149	229.7	5.40	0.0192	B3MO-10 $\rightarrow$ HBMO+6 (+19 %); B3MO-24 $\rightarrow$ HBMO+1 (+11 %); B3MO-21 $\rightarrow$ HBMO+1 (8 %); B3MO-13 $\rightarrow$ HBMO+4 (+7 %); B3MO-19 $\rightarrow$ HBMO+1 (6 %); B3MO-22 $\rightarrow$ HBMO+2 (+5 %)
150	228.5	5.43	0.0106	B3MO-10 $\rightarrow$ HBMO+6 (+20 %); B3MO-20 $\rightarrow$ HBMO+2 (11 %); B3MO-28 $\rightarrow$ HBMO+0 (+8 %); B3MO-22 $\rightarrow$ HBMO+1 (5 %)
152	227.2	5.46	0.0292	B3MO-4 $\rightarrow$ HBMO+8 (+15 %); B3MO-22 $\rightarrow$ HBMO+1 (+11 %); B3MO-14 $\rightarrow$ HBMO+4 (11 %); B3MO-19 $\rightarrow$ HBMO+1 (+9 %)
156	225.2	5.51	0.0112	B3MO-10 $\rightarrow$ HBMO+6 (+20 %); B3MO-13 $\rightarrow$ HBMO+4 (10 %); B3MO-12 $\rightarrow$ HBMO+4 (+9 %); B3MO-11 $\rightarrow$ HBMO+6 (+6 %); B3MO-24 $\rightarrow$ HBMO+1 (5 %)
169	220.5	5.62	0.0102	B3MO-13 $\rightarrow$ HBMO+5 (+15 %); B3MO-11 $\rightarrow$ HBMO+6 (9 %); B3MO-14 $\rightarrow$ HBMO+5 (+7 %); B3MO-12 $\rightarrow$ HBMO+5 (+7 %)
172	219.4	5.65	0.0141	B3MO-7 $\rightarrow$ HBMO+8 (+15 %); B3MO-4 $\rightarrow$ HBMO+8 (13 %); B3MO-5 $\rightarrow$ HBMO+8 (+10 %); B3MO-4 $\rightarrow$ HBMO+10 (+8 %); B3MO-5 $\rightarrow$ HBMO+9 (7 %); B3MO-4 $\rightarrow$ HBMO+12 (6 %); B3MO-11 $\rightarrow$ HBMO+6 (+6 %)
173	219.0	5.66	0.0114	B3MO-12 $\rightarrow$ HBMO+5 (+8 %); B3MO-13 $\rightarrow$ HBMO+5 (8 %); B3MO-21 $\rightarrow$ HBMO+2 (+8 %)
185	215.4	5.76	0.0111	B3MO-1 $\rightarrow$ HBMO+13 (+19 %); B3MO-4 $\rightarrow$ HBMO+12 (+18 %); B3MO-7 $\rightarrow$ HBMO+9 (12 %); B3MO-15 $\rightarrow$ HBMO+3 (8 %)
186	214.7	5.77	0.0216	B3MO-15 $\rightarrow$ HBMO+3 (+22 %); B3MO-12 $\rightarrow$ HBMO+6 (19 %); B3MO-7 $\rightarrow$ HBMO+9 (9 %); B3MO-13 $\rightarrow$ HBMO+6 (9 %)
187	214.7	5.78	0.0172	B3MO-25 $\rightarrow$ HBMO+1 (+47 %); B3MO-26 $\rightarrow$ HBMO+0 (+10 %); B3MO-15 $\rightarrow$ HBMO+3 (8 %); B3MO-27 $\rightarrow$ HBMO+1 (+7 %)
189	214.1	5.79	0.0122	B3MO-9 $\rightarrow$ HBMO+8 (+17 %); B3MO-12 $\rightarrow$ HBMO+6 (12 %); B3MO-27 $\rightarrow$ HBMO+0 (+8 %); B3MO-26 $\rightarrow$ HBMO+0 (6 %); B3MO-7 $\rightarrow$ HBMO+9 (6 %)
192	213.2	5.82	0.0214	B3MO-23 $\rightarrow$ HBMO+2 (+13 %); B3MO-24 $\rightarrow$ HBMO+2 (+9 %); B3MO-8 $\rightarrow$ HBMO+8 (+8 %); B3MO-7 $\rightarrow$ HBMO+9 (+6 %); B3MO-14 $\rightarrow$ HBMO+6 (5 %); B3MO-13 $\rightarrow$ HBMO+6 (5 %)
194	212.3	5.84	0.0151	B3MO-8 $\rightarrow$ HBMO+8 (+28 %); B3MO-23 $\rightarrow$ HBMO+2 (8 %); B3MO-7 $\rightarrow$ HBMO+10 (+7 %); B3MO-8 $\rightarrow$ HBMO+10 (+6 %); B3MO-12 $\rightarrow$ HBMO+6 (+5 %)
198	211.1	5.87	0.0320	B3MO-13 $\rightarrow$ HBMO+6 (+14 %); B3MO-30 $\rightarrow$ HBMO+0 (9 %); B3MO-7 $\rightarrow$ HBMO+11 (+8 %); B3MO-4 $\rightarrow$ HBMO+11 (6 %); B3MO-12 $\rightarrow$ HBMO+6 (5 %)
199	210.9	5.88	0.0187	B3MO-1 $\rightarrow$ HBMO+14 (+24 %); B3MO-1 $\rightarrow$ HBMO+15 (11 %); B3MO-1 $\rightarrow$ HBMO+13 (+6 %); B3MO-4 $\rightarrow$ HBMO+11 (5 %); B3MO-13 $\rightarrow$ HBMO+6 (5 %)
200	210.8	5.88	0.0131	B3MO-1 $\rightarrow$ HBMO+14 (+28 %); B3MO-1 $\rightarrow$ HBMO+15 (13 %); B3MO-8 $\rightarrow$ HBMO+8 (+9 %); B3MO-1 $\rightarrow$ HBMO+13 (+7 %)

казал, что интенсивное поглощение в области 260 нм, наблюдаемое в эксперименте, обусловлено суммой трех многоконфигурационных $\pi^* \rightarrow \pi$ -переходов.

РЕЗЮМЕ. Запропоновано тристадійний метод отримання поліметалічних наноконкомпозитів на основі паладію, який включає отримання стабілізованого цитратом колоїдного розчину $\text{Pd}(\text{OH})_2$; коагуляцію колоїду іонами перехідних металів; термічний розклад отриманого осаду. З метою встановлення можливості утворення металічних наночастинок паладію на першій стадії розраховано їх УФ-спектри поглинання в рамках класичної теорії Мі. Оскільки відновлення Pd^{2+} на даній стадії не знайшло підтвердження в літературі та проведених розрахунках, нами запропоновано модель хемосорбційного комплексу паладій гідроксиду з цитрат-іоном. Електронний спектр паладій гідроксиду, розрахований в рамках методу TD-DFT, аналогічний за формою експериментальній кривій. Представлено аналіз дозволених за спіном одноелектронних переходів, які характеризують поглинання в областях максимумів в УФ-спектрі досліджуваного розчину.

SUMMARY. The three-stage method for the preparation of the polymetallic nanocomposites based on palladium is proposed. This method includes preparation of colloidal $\text{Pd}(\text{OH})_2$ solution, stabilized by citrate; coagulation of the colloid by ions of the transition metals; thermal distraction of prepared precipitate. To establish the possibility of the palladium nanoparticles formation on the first stage by the UV absorption spectrum within classical Mie theory is calculated. As reduction of Pd^{2+} on this stage has not found any confirmation either in literature or in our calculation, we propose the model of chemisorption complex between palladium hydroxide and citrate-ion. Electronic spectrum of palladium hydroxide, calculated within TD-DFT method, has a form similar to that of the experimental curve. The analysis of the spin-allowed one-electron transitions characterizing absorption in the peak area of UV-spectrum of the investigated solution is presented.

Черкаський національний університет
ім. Богдана Хмельницького

1. Tsuji J. Organic synthesis with Palladium compounds. -Berlin: Springer, 1980.
2. Guo S., Dong S., Wang E. // Chem. Eur. J. -2008. -**14**. -P. 4689—4695.
3. Huang M., Jin Y., Jiang H. et al. // J. Phys. Chem. B. -2005. -**109**. -P. 15264—15271.
4. Xu L., Wu X.-C., Zhu J.-J. // Nanotechnology. -2008. -**19**. -P. 305603—305609.
5. Luo Y. // Colloid J. -2008. - **70**, №. 5. -P. 669—672.
6. Ершов Г.Б. // Рос. хим. журн. -2001. -**XLV**, № 3. -С. 20—30.
7. Гринберг А.А. Введение в химию комплексных соединений. -Л.: Химия, 1971.
8. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A.Jr., Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G, Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M. W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A. Gaussian 03, revision C.02, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
9. Becke A.D. // Phys. Rev. A. -1988. -**38**, № 6. -P. 3098—3100.
10. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. B. -1988. -**37**, № 2. -P. 785—789.
11. Hay P.J., Wadt W.R. // J. Chem. Phys. -1985. -**82**, № 1. -P. 270—284.
12. Burke K., Werschnik J., Gross E.K.U. // J. Chem. Phys. -2005. -**123**, № 6. -P. 062206—062215.
13. Официальный сайт Chemcraft. Режим доступа: <http://www.chemcraftprog.com>.
14. Gorelsky S.I. SWizard program. <http://www.sgchem.net/>. University of Ottawa, Ottawa, Canada, 2010.
15. Gorelsky S.I. SWizard Program, Revision 2.0, York University, Ontario, 2001. Available at <http://www.obbligato.com/software/swizard/>.

Поступила 10.12.2010

УДК 546.185:542.91.73'712

Н.М. Антрапцева, Н.В. Ткачова

СИНТЕЗ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ ГІДРАТОВАНИХ ДИФОСФАТІВ Co(II) І Mn(II)

Вперше визначено умови утворення та взаємодію водних розчинів сульфатів Co(II) і Mn(II) та калій дифосфату синтезовано твердий розчин гідратованих дифосфатів загальної формули $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Встановлено, що за хімічною природою він є обмеженим твердим розчином заміщення, області гомогенності якого змінюються в межах $0 < x \leq 0.23$. Утворюються дифосфати складу $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 0.23$) внаслідок ізоморфного заміщення кобальту (II) манганом (II) у структурі дифосфату-матриці $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Кристалізуються синтезовані дифосфати в моноклінній сингонії (просторова група $P2_1/n$, $Z=4$) з параметрами елементарної комірки, які знаходяться в лінійній залежності від вмісту Co(II) і Mn(II). Наведено кристалографічні та ІЧ-спектроскопічні характеристики дифосфатів твердого розчину.

Гідратовані дифосфати кобальту (II) і мангану (II) застосовують в якості основи різноманітних неорганічних матеріалів — люмінофорів, каталізаторів органічного синтезу, пігментів, термочувливих фарб, антикорозійних покриттів тощо [1, 2]. Перспективними для створення нових матеріалів з покращеними експлуатаційними характеристиками, які можна змінювати, варіюючи їх склад, є тверді розчини гідратованих дифосфатів кобальту (II) і мангану (II). Відомості про умови їх синтезу та фізико-хімічні характеристики в літературі відсутні.

Мета даної роботи — дослідити умови утворення та синтезувати новий твердий розчин гідратованих дифосфатів кобальту (II) і мангану (II) на основі структури дифосфату-матриці $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, отримати його рентгенометричні та ІЧ-спектроскопічні характеристики.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Одержували твердий розчин гідратованих дифосфатів кобальту (II) і мангану (II) взаємодією водних розчинів сульфатів Co(II) і Mn(II) та калій дифосфату. Спільне осадження катіонів Co^{2+} і Mn^{2+} здійснювали за умов, визначених як оптимальні для осадження індивідуальних $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: концентрація вихідних розчинів 0.1 моль/л, співвідношення в їх складі $n = \text{P}_2\text{O}_7^{4-}/\text{Co}^{2+}$, $\text{Mn}^{2+} = 0.2$; тривалість контакту твердої фази з маточним розчином — за досягнення рівноваги; температурний інтервал взаємодії — 293–298 К [3, 4]. Співвідношення катіонів у складі вихідних розчинів змінювали в межах $9.00 \leq K = \text{Co}^{2+}/\text{Mn}^{2+} \leq 49.0$.

Вміст фосфору в складі твердої фази встановлювали ваговим хінолінмолібдатним методом аналогічно [5], води — за втратою маси зразків

при нагріванні до 1073 К, Co(II) і Mn(II) — комплексометричним титруванням суми катіонів Co^{2+} і Mn^{2+} (зворотне титрування, трилон Б, стандартний розчин цинк сульфату, індикатор еріохром чорний Т, аміачний буферний розчин з рН 10.0), Co^{2+} — спектрофотометричним методом (спектрофотометр СФ-46). Вміст мангану розраховували як різницю між сумою катіонів і вмістом Co^{2+} [6, 7].

Для ідентифікації та вивчення синтезованих дифосфатів використовували рентгенівський фазовий (дифрактометр ДРОН-4-М, FeK_α -випромінювання, внутрішній стандарт NaCl) та ІЧ-спектроскопічний аналізи (спектрометр Nexus-470, діапазон частот $400\text{—}4000\text{ см}^{-1}$, пресування фіксованої наважки (0.05 %) в матрицю KBr). Потенціометричні дослідження виконували за допомогою рН-метра-мілівольтметра рН-150М.

Аналіз результатів потенціометричних досліджень показав, що тривалість досягнення рівноваги між твердою фазою і маточним розчином у системі $\text{CoSO}_4\text{—MnSO}_4\text{—K}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{—H}_2\text{O}$ є однаковою незалежно від вмісту Co^{2+} і Mn^{2+} у вихідних розчинах $9.00 \leq K \leq 49.0$ і складає 8–9 діб (рис. 1). Щодо характеру взаємодії, про який свідчить хід кривих, то він за умов $19.00 \leq K \leq 49.0$ (криві 1–4) аналогічний і відрізняється від кривих 5, 6, що відповідають взаємодії при K 13.29 і 9.00.

Результати хімічного аналізу твердої фази, одержаної за всіх значень K із області $9.00 \leq K \leq 49.0$, включаючи випадок, коли Mn^{2+} у складі вихідних розчинів відсутній (табл. 1), свідчать про осадження дифосфатів (атомне співвідношення $n_1 = P/\Sigma\text{Co, Mn} = 1.00$). Їх аніонний склад на 97.0–98.2 % відн. представлений дифосфатним аніоном. Катіонний склад дифосфатів визначається

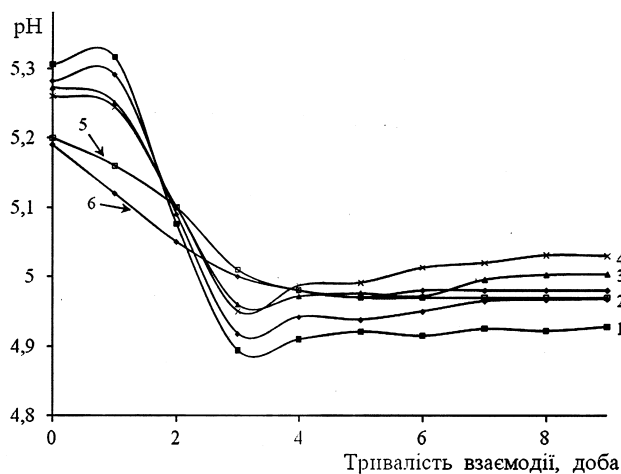


Рис. 1. Зміна рН маточних розчинів під час взаємодії в системі $\text{CoSO}_4\text{—MnSO}_4\text{—K}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{—H}_2\text{O}$ за відсутності Mn^{2+} (1), при значеннях K ($K = \text{Co}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$): 49.00 (2), 32.33 (3), 19.00 (4), 13.29 (5), 9.00 (6).

значенням K у складі вихідних розчинів і змінюється відповідно до вмісту в них Co^{2+} і Mn^{2+} (рис. 2). Щодо вмісту води, то він практично однаковий для дифосфатів, одержаних при $19.00 \leq K \leq 49.0$, і доволі різко зростає в складі дифосфатів, що осаджуються за умов $9.00 \leq K \leq 13.29$. Склад твердої фази, одержаної за відсутності мангану (II), відповідає розрахунковим значенням для $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7\cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Дані хімічного аналізу твердої фази повністю корелюють з результатами рентгенофазового

аналізу, за якими дифосфат, що утворюється за відсутності Mn^{2+} , ідентифікований як індивідуальний $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Його рентгенометричні характеристики відповідають одержаним для синтезованого $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [3]. Дифосфати, в складі яких містяться одночасно два катіони ($9.0 \leq K \leq 49.0$), за фазовим складом поділяються на дві різні групи (табл. 2). До першої з них належать дифосфати, одержані за значень K з області $19.00 \leq K \leq 49.0$, до другої — за умов $9.00 \leq K \leq 19.0$. Рентге-

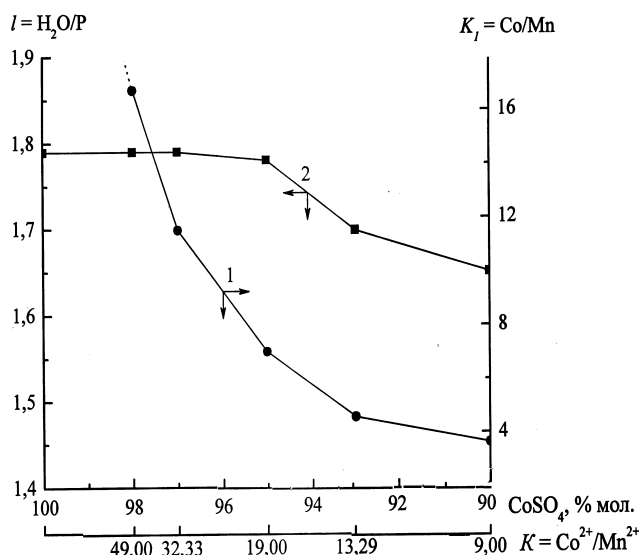


Рис. 2. Залежність катіонного складу (1) та гідратності дифосфатів ($l = \text{H}_2\text{O}/\text{P}$) (2) від складу вихідних розчинів. K_1 — відношення Co/Mn (атомне) у складі твердої фази.

Таблиця 1

Характеристика синтезованих дифосфатів ($n = \text{P}_2\text{O}_7^{4-}/\sum \text{Co}^{2+}$, $\text{Mn}^{2+} = 0.2$, $C^0 = 0.1$ моль/л, 298 К)

Склад вихідних розчинів			Склад твердої фази, % мас.				Хімічний склад	Фазовий склад (за результатами РФА та ІЧ-спектроскопії)
$K = \text{Co}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$	CoSO_4 % мол.	MnSO_4 % мол.	Co	Mn	P	H_2O		
—	100	0	$\frac{29.51}{29.47^*}$	—	$\frac{15.37}{15.49^*}$	$\frac{27.41}{27.03^*}$	$\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	
49.00	98	2	27.68	1.54	15.35	27.58	$\text{Co}_{1.90}\text{Mn}_{0.10}\text{P}_2\text{O}_7\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Co}_{1.84}\text{Mn}_{0.16}\text{P}_2\text{O}_7\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Co}_{1.77}\text{Mn}_{0.23}\text{P}_2\text{O}_7\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Твердий розчин $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 0.23$)
32.33	97	3	26.89	2.17	15.36	27.55		
19.00	95	5	26.18	3.47	15.44	27.52		
13.29	93	7	25.31	5.14	15.58	26.04	$\text{Co}_{1.77}\text{Mn}_{0.23}\text{P}_2\text{O}_7\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Mn}_{1.17}\text{Co}_{0.83}\text{P}_2\text{O}_7\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Механічна суміш фаз із структурами $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7\cdot 5\text{H}_2\text{O}$
9.00	90	10	23.53	7.79	15.65	25.77		

* Розрахункові значення.

Т а б л и ц я 2

Рентгенометричні характеристики $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 0.23$)

$\text{Co}_{1.90}\text{Mn}_{0.10}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$			$\text{Co}_{1.77}\text{Mn}_{0.23}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		
d , нм	I/I_0	hkl	d , нм	I/I_0	hkl
0.920	10	020	0.920	5	020
0.710	12	011	0.714	8	011
0.671	17	110	0.675	13	110
0.569	50	120	0.569	36	120
0.517	100	101	0.517	100	101
0.494	50	111	0.496	27	111
0.462	65	130	0.465	47	130
0.448	40	121	0.449	18	121
0.386	17	140	0.386	8	140
0.360	8	200	0.361	7	200
0.353	32	022	0.354	25	022
0.349	6	$\bar{1}41$	0.348	5	$\bar{1}41$
0.335	25	220	0.336	15	220
0.321	17	150	0.323	8	150
0.313	18	122	0.313	15	$\bar{1}22$
0.304	17	122	0.306	10	122
0.2970	10	060	0.2980	5	060
0.2860	85	042	0.2872	45	042
0.2760	7	240	0.2770	5	240
0.2590	10	202	0.2610	5	202
0.2520	16	250	0.2570	10	250
0.2360	7	$\bar{1}13$	0.2380	6	$\bar{1}13$
0.2318	25	320	0.2350	20	320
0.2267	26	260	0.2278	25	260
0.2140	5	133	0.2155	5	133
0.2120	9	$\bar{2}52$	0.2160	5	$\bar{2}52$
0.2030	10	$\bar{2}53$	0.2070	5	$\bar{2}23$
0.1967	26	190	0.1970	25	190

нометричні характеристики дифосфатів першої групи аналогічні між собою і відповідають одержаним для $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. По мірі збільшення в їх складі вмісту мангану (II) на рентгенограмах спостерігається зсув значень міжплощинних відстаней, який відбувається у відповідності до значень йонних радіусів Co^{2+} ($r_{\text{йон}} = 0.088$ нм) і Mn^{2+} ($r_{\text{йон}} = 0.097$ нм). На рентгенограмах дифосфатів, одержаних при $9.00 \leq K < 19.00$ (друга група), фіксуються додаткові рефлекси ($d_{\text{експ}}$ 1.290, 0.640, 0.599, 0.554, 0.415 нм), що характеризують наявність другої кристалічної фази, ідентифікованої, враховую-

чи дані [5], як фаза зі структурою $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Різний фазовий склад цих двох груп синтезованих дифосфатів відображується і в їх ІЧ-спектрах (рис. 3). Форми спектральних кривих, набір, інтенсивність та максимуми смуг поглинання в ІЧ-спектрах дифосфатів, одержаних при $19.00 \leq K \leq 49.0$, ідентичні між собою і відповідають відомим для індивідуального $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [8]. ІЧ-спектри дифосфатів другої групи мають особливості, характерні для механічної суміші двох фаз із різними структурами — $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Найбільш чітко вони фіксуються в області коливань молекул води: зменшується кількість смуг поглинання з 6 до 5 в області валентних коливань ОН-груп молекул води ($3600\text{—}3200\text{ см}^{-1}$), зникає смуга з максимумом 1537 см^{-1} в області деформаційних коливань молекул води. В інтервалі частот $1200\text{—}990\text{ см}^{-1}$, що відповідають валентним коливанням груп PO_3 , інтенсивна смуга 1026 см^{-1} перетворюється на плече 1028 см^{-1} ; в області $950\text{—}890\text{ см}^{-1}$, характеристичній для асиметричних коливань $\nu_{\text{ас}}(\text{POP})$ місткового зв'язку P—O—P зникає смуга 881 см^{-1} .

Інтерпретація даних хімічного аналізу, рентгенометричних та ІЧ-спектроскопічних досліджень одержаних дифосфатів свідчить про те, що в області значень $19.00 \leq K \leq 49.0$ утворюється твердий розчин гідратованих дифосфатів $\text{Co}(\text{II})$ і $\text{Mn}(\text{II})$ загальної формули $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Області його гомогенності змінюються в межах $0 < x \leq 0.23$. Склад насиченого твердого розчину відповідає дифосфату $\text{Co}_{1.77}\text{Mn}_{0.23}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Утворюється він в результаті ізоморфного заміщення $\text{Co}(\text{II})$ на $\text{Mn}(\text{II})$ у структурі дифосфату-матриці — $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Спроби замістити на $\text{Mn}(\text{II})$ більш ніж 3.47 % мас. $\text{Co}(\text{II})$ приводить до осадження механічної суміші двох кристалічних фаз — насиченого твердого розчину заміщення $\text{Co}_{1.77}\text{Mn}_{0.23}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та фази структури $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Такий же склад обмеженого твердого розчину заміщення був встановлений і під час аналізу зміни значень коефіцієнта $I = \text{H}_2\text{O}/\text{P}$, який визначається вмістом води у складі гідратованих дифосфатів, що осаджуються (рис. 2).

За візуальними спостереженнями дифосфати твердого розчину — полікристали рожевого забарвлення, насиченість кольорового тону яких визначається в основному вмістом $\text{Co}(\text{II})$ і змінюється від насиченого рожевого для $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ до світло-рожевого для дифосфату з максимальним вмістом $\text{Mn}(\text{II})$ — $\text{Co}_{1.77}\text{Mn}_{0.23}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

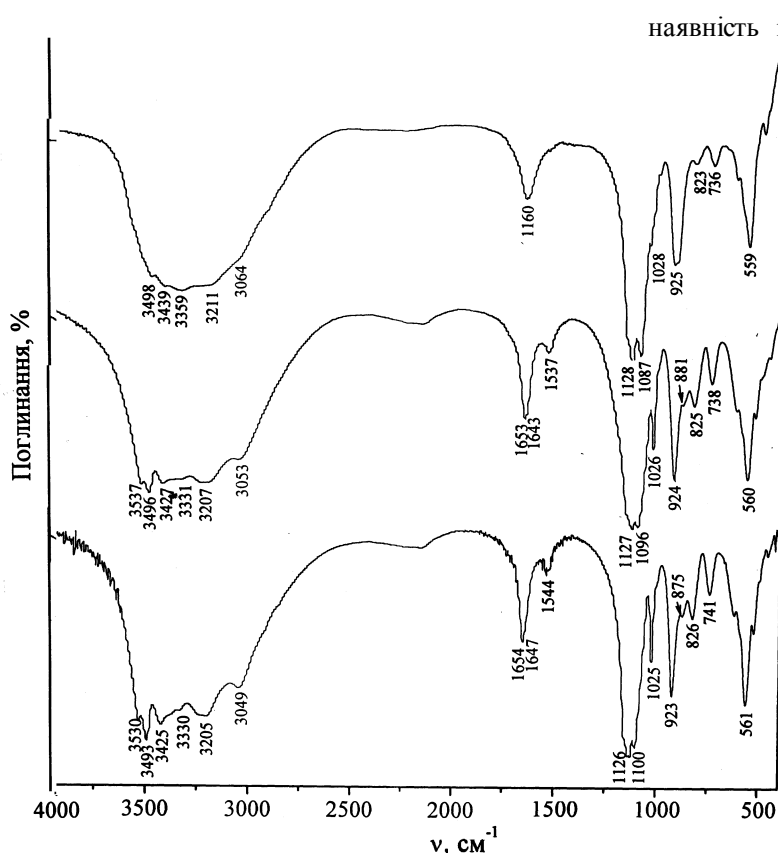


Рис. 3. ІЧ-спектри поглинання $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ з $x = 0$ (1), 0.23 (2) і дифосфатів, одержаних при $K = 13.29$ (3).

Кристалізуються $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 0.23$) у моноклінній сингонії (просторова група $P2_1/n$, $Z=4$). Розраховані для них параметри елементарної комірки змінюються у відповідності до закону Вегарда і правила Ретгерса, що є однозначним доказом утворення твердого розчину заміщення (табл. 3).

В ІЧ-спектрах $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 0.23$)

Т а б л и ц я 3

Параметри елементарної комірки дифосфатів $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $0 < x \leq 0.23$ (моноклінна сингонія, пр. гр. $P2_1/n$, $Z=4$)

Дифосфати	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>V</i> , нм ³
	нм			
Co ₂ P ₂ O ₇ ·6H ₂ O	0.7202 (2)	1.8348 (4)	0.7677 (3)	1.0137 (7)
Co _{1.90} Mn _{0.10} P ₂ O ₇ ·6H ₂ O	0.7202 (5)	1.8346 (3)	0.7677 (2)	1.0137 (8)
Co _{1.84} Mn _{0.16} P ₂ O ₇ ·6H ₂ O	0.7203 (6)	1.8343 (2)	0.7679 (2)	1.0139 (6)
Co _{1.77} Mn _{0.23} P ₂ O ₇ ·6H ₂ O	0.7204 (6)	1.8340 (2)	0.7680 (2)	1.0140 (8)

наявність ізоморфного катіону (Mn^{2+}) фіксується незначним змищенням смуг $\nu(\text{OH})$ у високочастотну область спектра (рис. 3). Результати оціночних розрахунків енергії Н-зв'язків у $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 0.23$) (виконані за рівнянням Соколова [9] по величині цього зсуву відносно коливань вільної молекули води ($\nu_0 = 3700 \text{ см}^{-1}$)), показали, що її значення змінюються в межах 11–43 кДж/моль. Із збільшенням ступеня заміщення $\text{Co}(\text{II})$ на $\text{Mn}(\text{II})$ відбувається послаблення всієї системи Н-зв'язків у межах 2–4 кДж/моль.

В області коливань аніонної підґратки вплив другого катіону (Mn^{2+}) виявляється у незначному зсуві коливань $\nu_s(\text{POR})$ і $\nu_{as}(\text{POR})$. Оцінка за величиною цього зсуви зміни кута мостикового зв'язку $\text{P}-\text{O}-\text{P}$, відповідно до [10], показала, що для дифосфатів ряду $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}_{1.84}\text{Mn}_{0.16}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Co}_{1.77}\text{Mn}_{0.23}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ значення Δ ($\Delta = [\nu_{as}(\text{POR}) - \nu_s(\text{POR})]/[\nu_{as}(\text{POR}) + \nu_s(\text{POR})]$) становлять 10.94, 11.02 і 11.08 %, характеризуючи поступове збільшення кута POR і підвищення симетрії нецентросиметричних $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ -аніонів.

Таким чином, взаємодією в системі $\text{CoSO}_4\text{—MnSO}_4\text{—K}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{—H}_2\text{O}$ вперше синтезовано твердий розчин гідратованих дифосфатів складу $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. За хімічною природою він є обмеженим твердим розчином заміщення, що утворюється внаслідок ізоморфного заміщення $\text{Co}(\text{II})$ на $\text{Mn}(\text{II})$ у структурі дифосфату-матриці — $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Області гомогенності твердого розчину становлять $0 < x \leq 0.23$.

РЕЗЮМЕ. Впервые определены условия образования и взаимодействием водных растворов сульфатов $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Mn}(\text{II})$ и дифосфата калия синтезирован твердый раствор гидратированных дифосфатов общей формулы $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Установлено, что по химической природе он является ограниченным твердым раствором замещения, области гомогенности которого изменяются в пределах $0 < x \leq 0.23$. Образуются дифосфаты состава $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 0.23$) в результате изоморфного замещения кобальта

(II) марганцем (II) в структурі дифосфата-матриці $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Кристалізуються синтезовані дифосфати в моноклінній сингонії (просторова група $P2_1/n$, $Z = 4$) з параметрами елементарної ячейки, які змінюються в лінійній залежності від вмісту Co(II) і Mn(II) . Приведені кристаллографічні і ІК-спектроскопічні характеристики дифосфатів твердого розчину.

SUMMARY. For the first time the obtained conditions are determined and the solid solution of hydrated diphosphates with general formula $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ is synthesized. It was established, that $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ on the chemical nature is the limited solid solution of substitution. Areas of its homogeneity change within the range of $0 < x \leq 0.23$. The solid solution is formed as a result of isomorphous substitution of cobalt (II) by manganese (II) in structure of diphosphate-matrix $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. It is determined, that synthesized diphosphates crystallize in monoclinic system (space group $P2_1/n$, $Z=4$). Their crystallographic and IR spectroscopical characteristics are given.

1. Щегров Л.Н. Фосфаты двухвалентных металлов. -Киев: Наук. думка, 1987.
2. Констант З.А., Диндуне А.П. Фосфаты двухвалентных металлов. -Рига: Зинатне, 1987.
3. Антрапцева Н.М., Ткачева Н.В. // Журн. прикл. химии. -2009. -82, № 7. -С. 1057—1063.
4. Antraptseva N.M., Tkachova N.V. // Proc. the 4th Intern. Conf. for Conveying and Handling of Particulate Solids. -Budapest, 2003. -1. -Р. 2.29—2.34.
5. Антрапцева Н.М., Ткачова Н.В., Неділько С.Г. та ін. // Укр. хим. журн. -2007. -73, № 8. -С. 88—94.
6. Бусев А.И., Иванов В.М. // Журн. аналит. химии. -1963. -18, № 2. -С. 208—215.
7. Антрапцева Н.М., Дегтяренко Л.Н., Рябцева Н.В. // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. -1992. -35, №10. -С. 40—45.
8. Печковский В.В., Чудинова Н.Н., Мельникова Р.Я. и др. Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Конденсированные фосфаты. -М.: Наука, 1990.
9. Соколов Н.Д. // Водородная связь. -М.: Госхимиздат, 1964. -С. 7—39.
10. Лазарев А.Н. Колебательные спектры и строение силикатов. -Л.: Наука, 1968.

Національний університет біоресурсів і природокористування України, Київ

Надійшла 10.12.2010

УДК 546.541.12.017

І.С. Барчій, А.А. Козьма

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ У КВАЗІПОТРІЙНІЙ СИСТЕМІ $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4\text{—TlBiSe}_2\text{—Tl}_9\text{BiSe}_6$

Класичними методами фізико-хімічного аналізу вивчено фазові рівноваги в квазіпотрійній системі $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4\text{—TlBiSe}_2\text{—Tl}_9\text{BiSe}_6$. Встановлено, що в системі формуються граничні тверді розчини: ϵ на основі сполуки Tl_4SnSe_4 , σ — сполуки TlBiSe_2 , α — Tl_9BiSe_6 . Квазіпотрійна система характеризується неінваріантною евтектичною взаємодією $L \leftrightarrow \alpha + \sigma + \epsilon$. З використанням методів математичного моделювання побудовано проекцію поверхні ліквідусу на концентраційний трикутник та просторову діаграму стану.

Науково-технічний прогрес вимагає постійного пошуку нових матеріалів, які відповідають вимогам сучасної напівпровідникової техніки. В останні роки складні халькогенідні сполуки є перспективними об'єктами наукових досліджень завдяки комплексу електрофізичних властивостей, що дозволяє на їх основі виготовляти робочі елементи для інфрачервоної та лазерної техніки, нелінійної оптики, термоелектричних генераторів [1]. Проте складність проблеми полягає в тому, що багато електрофізичних, оптичних властивостей залежать не тільки від типу хімічного зв'язку у

речовинах, але дуже чутливі до їх будови — елементів макро- і мікроструктури. Цим зумовлюється зацікавленість матеріалознавців щодо одержання та вивчення нових композитних матеріалів на основі евтектичних сумішей.

Метою даної роботи є дослідження фазових рівноваг у квазіпотрійній системі $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4\text{—TlBiSe}_2\text{—Tl}_9\text{BiSe}_6$. Побудова діаграми стану дозволить більш детально вивчити характер фізико-хімічної взаємодії, описати поля кристалізації проміжних фаз і цілеспрямовано, з наукової точки зору підійти до проблеми одержання нових матеріалів на

основі евтектичних сумішей.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Вихідними компонентами у процесі виконання роботи служили попередньо одержані тернарні селеніди. Синтез тернарних сполук здійснювали шляхом сплавлення стехіометричних кількостей елементарних компонентів у вакуумованих до 0.13 Па кварцевих ампулах. Для цього використовували талій марки ТІ-000, станум ОВЧ-000, бісмут ос.ч.11-4, селен ос.ч.17-3. Диференційний термічний аналіз (ДТА) здійснювали за методикою [2]. Контроль за швидкістю нагрівання та охолодження (250—320 град/год) проводили з використанням програмованого пристрою РИФ-101. Температуру реєстрували хромель-алюмелевою термопарою з точністю ± 5 К. Рентгенівський фазовий аналіз (РФА) проводили методом порошку на дифрактометрі ДРОН-3М ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання, Ni-фільтр) [3].

Для вивчення характеру фізико-хімічної взаємодії у квазіпотрійній системі Tl_4SnSe_4 — TlBiSe_2 — Tl_9BiSe_6 було синтезовано у середині досліджуваного трикутника 16 потрійних сплавів. Склад сплавів підбирали таким чином, щоб вони відповідали вузлам симплексної ґратки, а також дали можливість встановити області існування окремих фаз. Температурні режими синтезу підбирали на основі діаграм стану квазіподвійних систем Tl_4SnSe_4 — TlBiSe_2 [4], Tl_4SnSe_4 — Tl_9BiSe_6 [4] та Tl_2Se — Bi_2Se_3 [5, 6]. Максимальна температура синтезу складала 1053 К, гомогенізуючий відпал проводили при 423 К протягом 336 год. Одержані сплави досліджували класичними методами ДТА та РФА, що дозволило встановити фазовий склад сплавів та поля існування кристалів вихідних компонентів при температурі ізотермічного перерізу 423 К.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ. Температури первинної кристалізації сплавів системи в комплексі з літературними даними використовували в якості вихідного масиву значень для побудови проекції поверхні ліквідусу шляхом математичного моделювання методом “рухомих” симплексних трикутників на ЕОМ із залученням поліноміального аналізу [7, 8]. Базовий симплексний трикутник, що являє собою концентраційний трикутник квазіпотрійної системи Tl_4SnSe_4 — TlBiSe_2 — Tl_9BiSe_6 , поділяється на вторинні симплексні трикутники таким чином, щоб точки нонваріантних рівноваг квазіподвійних систем розташовувались у вузлах вторинних симплексів (рис. 1). Матриця планування базового симплексного трикутника наведена в табл. 1.

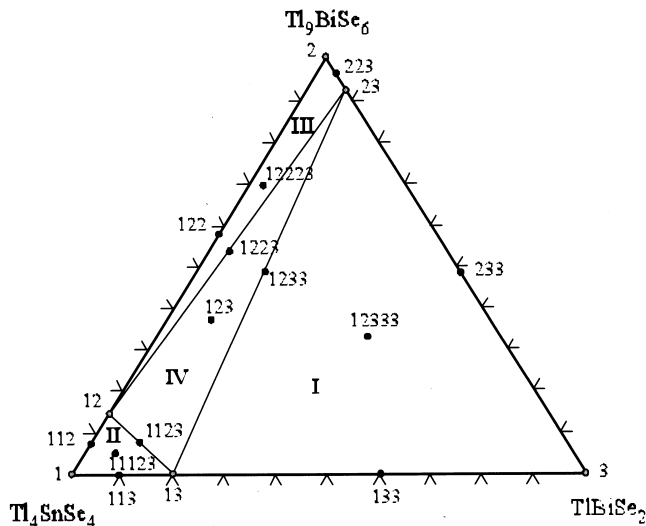


Рис. 1. Вузли базової симплексної ґратки квазіпотрійної системи Tl_4SnSe_4 — TlBiSe_2 — Tl_9BiSe_6 .

Поліном, який описує залежність температур первинної кристалізації сплавів від концентрації, має вигляд :

$$Y = b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{23}X_2X_3 + b_{13}X_1X_3 + b_{123}X_1X_2X_3.$$

Коефіцієнти поліному $b_1, b_2, \dots, b_{123}$ являють собою лінійну комбінацію значень температур первинної кристалізації, що спостерігаються у вузлах симплексної ґратки та розраховуються за результатами дослідів:

$$b_1 = Y_1, \quad b_2 = Y_2, \quad b_3 = Y_3;$$

$$b_{12} = 4Y_{12} - 2Y_1 - 2Y_2$$

(аналогічно розраховують b_{23}, b_{13}),

$$b_{123} = 27Y_{123} - 12 \cdot (Y_{12} + Y_{23} + Y_{13}) + 3 \cdot (Y_1 + Y_2 + Y_3),$$

де X_1, X_2, X_3 — відповідні концентрації компонентів у вершинах симплексних трикутників (% моль.); $Y_1, Y_2, \dots, Y_{123}$ — значення температур кристалізації сплавів у вузлах симплексних трикутників, К; Y — розрахункове значення температури кристалізації, К.

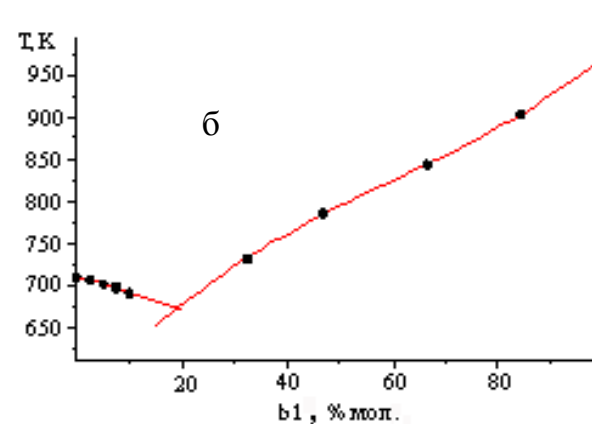
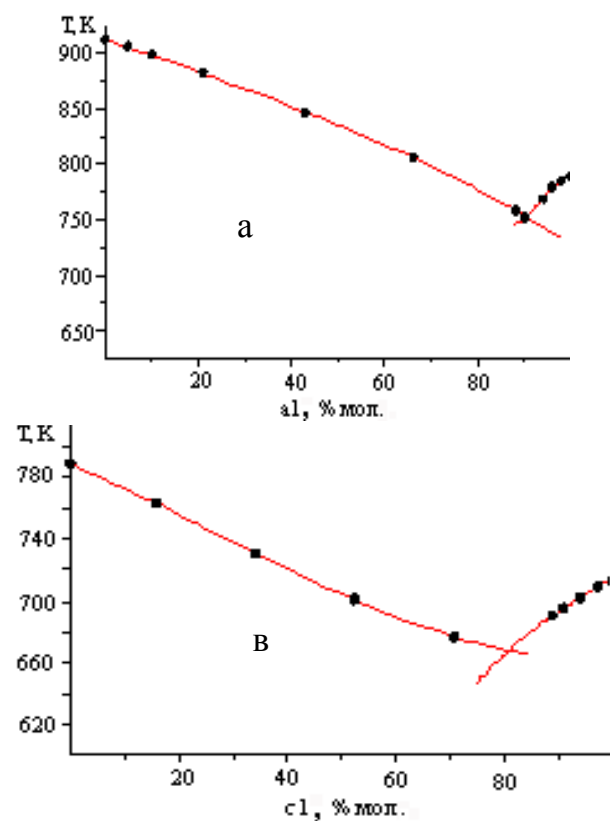
Необхідно звернути увагу на те, що кожний вторинний симплексний трикутник (рис. 1) описує свою певну область квазіпотрійної системи. Оскільки вони пов'язані між собою, їх сукупність характеризує загальну досліджувану базову систему.

Детальний хід ліній моноваріантних рівноваг у квазіпотрійній системі Tl_4SnSe_4 — TlBiSe_2 — Tl_9BiSe_6 ,

Т а б л и ц я 1

Реалізація планів методу “рухомих” симплексних трикутників у квазіпотрійній системі Tl_4SnSe_4 — TlBiSe_2 — Tl_9BiSe_6

Вузол	Склад, % мол.			T, K	Вузол	Склад, % мол.			T, K
	Tl_4SnSe_4	Tl_9BiSe_6	TlBiSe_2			Tl_4SnSe_4	Tl_9BiSe_6	TlBiSe_2	
Y_1	100	0	0	715	Y_{113}	90	0	10	709
Y_2	0	100	0	791	Y_{133}	40	0	60	820
Y_3	0	0	100	980	Y_{1123}	82.7	7.3	10	670
Y_{12}	85	15	0	687	Y_{1223}	42.5	53.5	4	727
Y_{23}	0	92.5	7.5	776	Y_{1233}	40	46	14	735
Y_{13}	80	0	20	674	Y_{11123}	88.3	5	6.7	705
Y_{112}	92.5	7.5	0	702	Y_{12223}	27.5	70	2.5	759
Y_{122}	42.5	57.5	0	759	Y_{12333}	26.8	30.7	42.5	820
Y_{223}	0	96.25	3.75	783	Y_{123}	54.7	36	9.3	678
Y_{233}	0	46.25	53.75	880					

Рис. 2. Результати поліноміального аналізу залежності температур первинних кристалізацій сплавів від концентрації вздовж ізоконцентрат: а — 15 % мол. Tl_4SnSe_4 ; б — 5 % мол. Tl_9BiSe_6 ; в — 5 % мол. TlBiSe_2 .

15 та 50 % мол. Tl_4SnSe_4), $b1$ – $b1'$, $b2$ – $b2'$ (ізоконцентрати при 5 та 10 % мол. Tl_9BiSe_6), $c1$ – $c1'$, $c2$ – $c2'$ (ізоконцентрати при 5 та 7.5 % мол. TlBiSe_2) з наступною обробкою інтерполяційними сплайнами за Ньютоном. Встановлено, що функціональна залежність $Y=f(X)$ (де Y — температури кристалізації, K; X — концентрація компонентів, % мол.) добре описується поліномом 3-го ступеня $Y = a_0 + a_1X + a_2X^2 + a_3X^3$. Результати поліноміального аналізу наведено на рис. 2 та в табл. 2.

Проведені дослідження дали можливість вивчити характер фізико-хімічної взаємодії у квазіпотрійній системі Tl_4SnSe_4 — TlBiSe_2 — Tl_9BiSe_6 , вперше побудувати проекцію поверхні ліквідусу на

які поділяють поля первинних кристалізацій вихідних тернарних селенідів, визначали за допомогою поліноміального аналізу. Для цього було піддано обробці залежності температур первинних кристалізацій тернарних фаз від концентрації за перетинами $a1$ – $a1'$, $a2$ – $a2'$ (ізоконцентрати при

Т а б л и ц я 2

Результати поліноміального аналізу в квазіпотрійній системі $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4\text{—TlBiSe}_2\text{—Tl}_9\text{BiSe}_6$

Переріз $a1\text{--}a1'$ (ізоконцентрата при 15 % мол. Tl_4SnSe_4)					
Поле первинної кристалізації σ -фази			Поле первинної кристалізації α -фази		
$a1'$, % мол.	T , К	Параметри поліному	$a1'$, % мол.	T , К	Параметри поліному
0	912	$a_0=912.16$	90	752	$a_0=29603.97$
5	906	$a_1=-1.45$	94	768	$a_1=-930.81$
10	899	$a_2=9.13\cdot 10^{-5}$	96	779	$a_2=9.96$
21	882	$a_3=-3.99\cdot 10^{-5}$	98	784	$a_3=-3.54\cdot 10^{-2}$
43	846	$r_{xy}=0.9999$	100	789	$r_{xy}=0.9982$
66	806	$S_{xy}=1.1963$			$S_{xy}=1.7621$
88	758				

Координата перетину поліномів: 90.4 % мол. $a1'$; 751.9 К

Переріз $b1\text{--}b1'$ (ізоконцентрата при 5 % мол. Tl_9BiSe_6)					
Поле первинної кристалізації ϵ -фази			Поле первинної кристалізації σ -фази		
$b1'$, % мол.	T , К	Параметри поліному	$b1'$, % мол.	T , К	Параметри поліному
0	710	$a_0=710.07$	32.3	733	$a_0=555.75$
2.5	707	$a_1=-1.17$	46.8	785	$a_1=7.50$
5.1	702	$a_2=-7.42\cdot 10^{-2}$	66.5	843	$a_2=-7.59\cdot 10^{-2}$
7.6	698	$a_3=1.81\cdot 10^{-3}$	84.2	904	$a_3=4.25\cdot 10^{-4}$
10.1	693	$r_{xy}=0.9991$	100	972	$r_{xy}=0.9999$
68	710	$S_{xy}=0.5993$			$S_{xy}=1.5829$
79	689				

Координата перетину поліномів: 19.1 % мол. $b1'$; 672.4 К

Переріз $c1\text{--}c1'$ (ізоконцентрата при 5 % мол. TlBiSe_2)					
Поле первинної кристалізації α -фази			Поле первинної кристалізації ϵ -фази		
$c1'$, % мол.	T , К	Параметри поліному	$c1'$, % мол.	T , К	Параметри поліному
0	788	$a_0=788.12$	89.2	691	$a_0=-147.81$
15.8	763	$a_1=-1.49$	91.1	696	$a_1=19.87$
34.2	730	$a_2=-9.87\cdot 10^{-3}$	94.3	702	$a_2=-1.56\cdot 10^{-1}$
52.5	701	$a_3=1.24\cdot 10^{-4}$	97.5	709	$r_{xy}=0.9992$
70.9	677	$r_{xy}=0.9999$	100	713	$S_{xy}=0.7272$
		$S_{xy}=0.8011$			

Координата перетину поліномів: 80.8 % мол. $c1'$; 670.6 К

Переріз $a2\text{--}a2'$ (ізоконцентрата при 50 % мол. Tl_4SnSe_4)					
Поле первинної кристалізації σ -фази			Поле первинної кристалізації α -фази		
$a2'$, % мол.	T , К	Параметри поліному	$a2'$, % мол.	T , К	Параметри поліному
0	791	$a_0=790.76$	85	695	$a_0=1148.18$
9	785	$a_1=-3.85\cdot 10^{-1}$	90	709	$a_1=-12.82$
18	781	$a_2=-1.46\cdot 10^{-2}$	93	717	$a_2=8.82\cdot 10^{-2}$
31	765	$a_3=4.05\cdot 10^{-5}$	100	748	$r_{xy}=0.9985$
36	760	$r_{xy}=0.9997$			$S_{xy}=2.1358$
68	710	$S_{xy}=1.3190$			
79	689				

Координата перетину поліномів: 79.2 % мол. $a2'$; 689.5 К

Переріз $b2\text{--}b2'$ (ізоконцентрата при 10 % мол. Tl_9BiSe_6)					
Поле первинної кристалізації ϵ -фази			Поле первинної кристалізації σ -фази		
$b2'$, % мол.	T , К	Параметри поліному	$b2'$, % мол.	T , К	Параметри поліному
0	699	$a_0=698.99$	28.7	730	$a_0=574.40$
2.3	694	$a_1=-1.91$	43.3	781	$a_1=6.98$
4.7	688	$a_2=-0.12$	60.7	838	$a_2=-6.49\cdot 10^{-2}$
86	679	$a_3=5.92\cdot 10^{-3}$	82.2	899	$a_3=3.43\cdot 10^{-4}$
10.7	672	$r_{xy}=0.9999$	100	967	$r_{xy}=0.9999$
		$S_{xy}=0.0538$			$S_{xy}=3.2566$

Координата перетину поліномів: $x=14.9$ % мол. $b2'$; 667.4 К

Переріз $c2\text{--}c2'$ (ізоконцентрата при 7.5 % мол. TlBiSe_2)					
Поле первинної кристалізації α -фази			Поле первинної кристалізації ϵ -фази		
$c2'$, % мол.	T , К	Параметри поліному	$c2'$, % мол.	T , К	Параметри поліному
0	783	$a_0=783.07$	88.2	691	$a_0=272.85$
15.7	768	$a_1=-0.80$	92.2	696	$a_1=7.31$
34.6	743	$a_2=-1.24\cdot 10^{-2}$	96.1	702	$a_2=-2.94\cdot 10^{-2}$
53.6	715	$a_3=6.59\cdot 10^{-5}$	100	709	$r_{xy}=0.9999$
71.2	687	$r_{xy}=0.9999$		713	$S_{xy}=0.04752$
		$S_{xy}=0.4884$			

Координата перетину поліномів: 80.8 % мол. $c1'$; 670.6 К

П р и м і т к и. r_{xy} — Коефіцієнт парної кореляції; S_{xy} — середньоквадратичне відхилення; ϵ -фаза на основі сполуки Tl_4SnSe_4 , σ — на основі TlBiSe_2 , α — на основі Tl_9BiSe_6 .

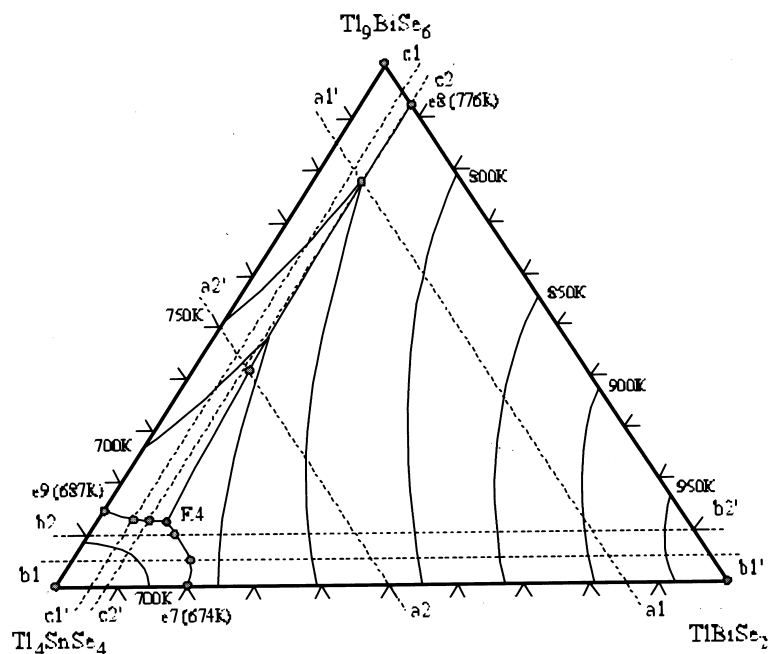


Рис. 3. Проекція поверхні ліквідусу на концентраційний трикутник квазіпотрійної системи Tl_4SnSe_4 — TlBiSe_2 — Tl_9BiSe_6 .

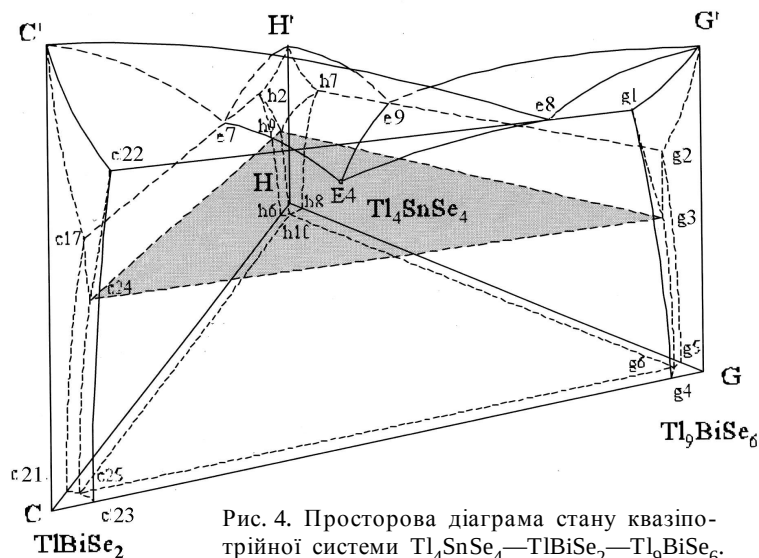


Рис. 4. Просторова діаграма стану квазіпотрійної системи Tl_4SnSe_4 — TlBiSe_2 — Tl_9BiSe_6 .

концентраційний трикутник (рис. 3), просторову діаграму стану (рис. 4). Досліджувана система характеризується утворенням граничних твердих розчинів: ϵ — на основі сполуки Tl_4SnSe_4 , σ — на основі сполуки TlBiSe_2 , α — на основі сполуки Tl_9BiSe_6 . Сторони квазіпотрійної системи утворюють три квазіподвійні системи евтектичного типу: Tl_4SnSe_4 — TlBiSe_2 (евтектика $e7$ відповідає 20 % мол. TlBiSe_2 , 674 K), TlBiSe_2 — Tl_9BiSe_6 (евтектика $e8$ відпові-

дає 7.5 % мол. TlBiSe_2 , 776 K) і Tl_4SnSe_4 — Tl_9BiSe_6 (евтектика $e9$ відповідає 15 % мол. Tl_9BiSe_6 , 687 K). Система характеризується наявністю трьох полів первинних кристалізацій, що утворюють ліквідус системи: ϵ -фази (обмежена лініями $H'-e7-E4-e9-H'$), σ -фази (обмежена лініями $C'-e7-E4-e8-C'$), α -фази (обмежена лініями $G'-e8-E4-e8-G'$). Поля первинної кристалізації вихідних тернарних селенідів перетинаються вздовж ліній моноваріантних рівноваг: $e7-E4$ (відповідає моноваріантному рівноважному процесу $L \leftrightarrow \epsilon + \sigma$), $e8-E4$ (відбувається моноваріантний процес $L \leftrightarrow \alpha + \sigma$) та $e9-E4$ (характеризується рівноважним процесом $L \leftrightarrow \alpha + \epsilon$). Лінії моноваріантних рівноваг сходяться в потрійній евтектичній точці $E4$, в якій відбувається рівноважний нонваріантний процес $L \leftrightarrow \alpha + \sigma + \epsilon$. Шляхом математичного моделювання встановлено координату нонваріантної точки: 76 % мол. Tl_4SnSe_4 , 11 % мол. TlBiSe_2 , 13 % мол. Tl_9BiSe_6 , 665 K.

У підсолідусній частині знаходяться об'єми співіснування розплаву L з кристалами α -фази ($L + \alpha$), σ -фази ($L + \sigma$) та ϵ -фази ($L + \epsilon$). Також нижче ліквідусу знаходяться поверхні вторинної кристалізації $c22e8E4c24c22$ і $g1e8E4g3g1$ ($L + \alpha + \sigma$), $g2e9E4g3g2$ і $h7e9E4h9h7$ ($L + \alpha + \epsilon$), $c17e7E4c24c17$ і $h2e7E4h9h2$ ($L + \sigma + \epsilon$). Солідусом системи є граничні склади твердих розчинів на основі вихідних компоненті $G'g1g3g2G'$ (α -твердий розчин), $C'c17c24c22C'$ (σ -твердий розчин), $H'h2h9h7H'$ (ϵ -твердий розчин), поля завершення вторинної кристалізації $g1g3c24c22g1$ ($\alpha + \sigma$), $g2h7h9g3g2$ ($\alpha + \epsilon$), $c17h2h9c24c17$ ($\sigma + \epsilon$) і трикутник нонваріантного евтектичного процесу $g3-$

$c24h9g3$ ($\alpha + \sigma + \epsilon$). Нижче евтектичного трикутника знаходиться трифазна область співіснування кристалів $\alpha + \sigma + \epsilon$.

Області гомогенності вихідних тернарних сполук при температурі 423 K не перевищують 5–10 % мол. і обмежуються площинами $H'h2h9h7H'$, $h2h9h10h6h2$, $h7h9h10h8h7$ (граничний твердий розчин ϵ -фази на основі Tl_4SnSe_4), $C'c17c24c22C'$, $c17c24c25c21c17$, $c22c24c25c23c22$ (граничний твердий

розчин σ -фази на основі TlBiSe_2), $G'g1g3g2G'$, $g1g3g4g6g1$, $g2g3g4g5g2$ (граничний твердий розчин α -фази на основі Tl_9BiSe_6).

Квазіпотрійна система $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4\text{—TlBiSe}_2\text{—Tl}_9\text{BiSe}_6$ характеризується наступними рівноважними процесами:

– неваріантні процеси плавлення: Tl_4SnSe_4 (точка H') — $\text{Tl}_4\text{SnSe}_{4(\text{sol})} \leftrightarrow \text{Tl}_4\text{SnSe}_{4(\text{liq})}$ (715 K); TlBiSe_2 (точка C') — $\text{TlBiSe}_{2(\text{sol})} \leftrightarrow \text{TlBiSe}_{2(\text{liq})}$ (980 K); Tl_9BiSe_6 (точка G') — $\text{Tl}_9\text{BiSe}_{6(\text{sol})} \leftrightarrow \text{Tl}_9\text{BiSe}_{6(\text{liq})}$ (791 K);

– потрійний неваріантний евтектичний процес: (точка $E4$) — $L \leftrightarrow \alpha + \sigma + \varepsilon$ (665 K);

– подвійні неваріантні евтектичні процеси: точка $e7$ — $L \leftrightarrow \sigma + \varepsilon$ (674 K); точка $e8$ — $L \leftrightarrow \alpha + \sigma$ (776 K); точка $e9$ — $L \leftrightarrow \alpha + \varepsilon$ (687 K);

– моноваріантні евтектичні процеси: лінія $e7\text{—}E4$ — $L \leftrightarrow \sigma + \varepsilon$ (інтервал температур 674—665 K); лінія $e8\text{—}E4$ — $L \leftrightarrow \alpha + \sigma$ (інтервал температур 776—665 K); лінія $e9\text{—}E4$ — $L \leftrightarrow \alpha + \varepsilon$ (інтервал температур 687—665 K).

Утворення нових складних проміжних сполук у квазіпотрійній системі не зафіксовано.

РЕЗЮМЕ. Методами дифференціального термічного (ДТА), рентгеновського фазового (РФА) аналізу, використовуючи математичне моделювання на ЕВМ, досліджені фазові рівноваги в квазітрійній системі $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4\text{—TlBiSe}_2\text{—Tl}_9\text{BiSe}_6$. Побудована проекція поверхні ліквідуса на концентраційний трикутник

и пространственная диаграмма состояния. Показано, что система характеризуется протеканием невариантного эвтектического взаимодействия. Установлены границы растворимости исходных соединений и координаты невариантных процессов.

SUMMARY. The physico-chemical interaction in the $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4\text{—TlBiSe}_2\text{—Tl}_9\text{BiSe}_6$ system has been established by DTA, X-ray powder diffraction methods in combination with mathematical modeling. Projections of the liquidus surface, 3D space diagram of the quasiternary system were constructed. New complex compounds didn't form. The ternary system is of the invariant eutectic type. The three-dimensional one-, two- and three-phase regions present in the $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4\text{—TlBiSe}_2\text{—Tl}_9\text{BiSe}_6$ system are described.

1. Шевельков А.В. // Успехи химии. -2008. -77, № 1. -С. 3—21.
2. Берг Л.Г. Введение в термографию. -М.: Наука, 1969.
3. Липсон Г., Стилл Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм. -М.: Мир, 1972.
4. Козьма А.А., Переш Є.Ю., Барчий І.Є., Цигика В.В. // Укр. хим. журн. -2010. -76, № 4. -С. 80—84.
5. Збигли К.Р., Раевский С.Д. // Неорган. материалы. -1984. -20, № 2. -С. 211—214.
6. Барчий І.Є., Переш Є.Ю., Лазарев В.Б. и др. // Там же. -1988. -24, № 11. -С. 1791—1795.
7. Барчий І.Є. // Укр. хим. журн. -2001. -67, № 11. -С. 18—23.
8. Козьма А.А., Барчий І.Є., Переш Є.Ю., Цигика В.В. // Вісн. Ужгород. націон. ун-ту. Сер. Хімія. -2009. -Вип. 21. -С. 6—12.

УДК 621.357.12

Г.Г. Тульский, В.Б. Байрачный, Е.Н. Муратова, А.А. Смирнов

КИНЕТИКА СОВМЕЩЕННЫХ ПРОЦЕССОВ НА АНОДАХ С КОМБИНИРОВАННЫМ ОКСИДНО-МЕТАЛЛИЧЕСКИМ ПОКРЫТИЕМ В РАСТВОРАХ СУЛЬФАТНОЙ КИСЛОТЫ

Исследовано воздействие анодного потенциала и концентрации сульфатной кислоты на протекание совмещенных процессов на поверхности комбинированного оксидного свинцово-титанового покрытия. Установлено их влияние на природу адсорбирующихся частиц и селективность процесса электролиза водных растворов сульфатной кислоты. Показано, что процессы синтеза $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ на оксидном свинцово-титановом покрытии и платине аналогичны. Определен анодный выход по току в диапазоне концентраций сульфатной кислоты $0.05\text{—}11.68\text{ моль}\cdot\text{дм}^{-3}$ и плотностей тока $500\text{—}10000\text{ А}\cdot\text{м}^{-2}$.

ВВЕДЕНИЕ. Пероксодисульфатная кислота и ее соли, получаемые электролизом сульфатных растворов, являются сырьем для крупнотоннажного производства пероксида водорода. Используемая в качестве анодного материала платина вносит значительный вклад в себестоимость пероксида водорода. И хотя расход платины в современных электролизерах снижен до $0.3\text{—}0.4\text{ г}$ на 1 т 30% -го пероксида водорода, износ поверхности платинового анода требует дорогостоящих работ по замене платиновой фольги, наваренной на титановый анод [1].

Альтернативой платине, в качестве малоизнашиваемого анода для электролиза сульфатных растворов, является оксид свинца (IV), обладающий стойкостью при высоких анодных потенциалах в кислых средах, каталитической активностью в анодном синтезе пероксодисульфат-иона и высоким перенапряжением совмещенного процесса — выделения кислорода [2]. Недостатков, присущих PbO_2 , удастся избежать при его использовании в составе композиционного оксидного свинцово-титанового покрытия (ОСТП): PbO_2 — 50% , TiO_2 — 50% . Поэтому исследование свойств ОСТП с целью замены платины в крупнотоннажном производстве пероксодисульфатной кислоты и ее солей является весьма актуальной и востребованной проблемой в химической промышленности.

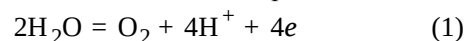
ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Кинетику совмещенных процессов в растворах сульфатной кислоты на анодах с ОСТП исследовали гальваностатическим методом, компенсацию омической составляющей потенциала электрода проводили коммутационным методом. По-

ляризационные кривые (ПК) (рис. 1) получали в диапазоне концентраций сульфатной кислоты $0.05\text{—}11.68\text{ моль}\cdot\text{дм}^{-3}$ при температуре 293 К .

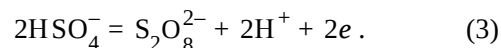
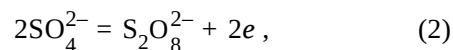
ОСТП наносили на титановый токоподвод с подслоем оксида рутения (IV) термическим разложением покровных растворов $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и TiCl_4 послойно. Состав анодного покрытия (% мол.): PbO_2 — 50 , TiO_2 — 50 . Термическую обработку проводили при температуре $623\text{—}653\text{ К}$ и давлении $101.3\text{—}121.6\cdot 10^4\text{ Па}$ в атмосфере кислорода [3].

Состояние поверхности ОСТП при электролизе исследовали с помощью моста переменного тока Р-5038 по параллельной схеме замещения в интервале частот $200\text{—}20000\text{ Гц}$ в термостатированной ячейке ЯСЭ-2 по четырехэлектродной схеме с разделением катодного и анодного пространства стеклянным фильтром. Параллельно анализировался состав электролита и выделяющихся с поверхности анода газов.

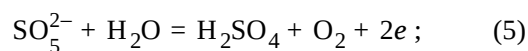
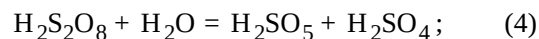
В водных растворах сульфатной кислоты при высоких анодных потенциалах параллельно протекают процессы выделения кислорода:



и образования пероксодисульфат-иона:



На аноде и в объеме электролита происходит ряд побочных процессов [4, 7, 8]:



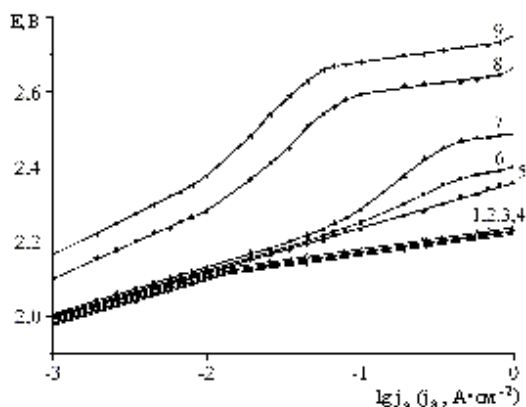
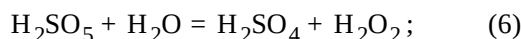


Рис. 1. Поляризационные зависимости для ОСТП в растворах сульфатной кислоты с концентрацией, моль·дм⁻³: 1 — 0.05; 2 — 0.37; 3 — 1.0; 4 — 2.5; 5 — 5.0; 6 — 7.5; 7 — 8.68; 8 — 10.0; 9 — 11.68.



Процессы (4)–(7) усложняют исследование и снижают выход по току (ВТ) целевого процесса — синтеза $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ((2), (3)).

В области высоких анодных потенциалов происходит генерация активных частиц радикального характера, хемосорбированных на электроде (гидроксид-радикала, атомарного кислорода, разрядившихся ионов), которые и определяют механизм, кинетику и природу конечных продуктов электролиза водных растворов сульфатной кислоты. Параллельное исследование кинетики анодного процесса и химического баланса всех образующихся продуктов позволяет установить связь между строением двойного слоя, характером анодно хемосорбированных частиц и составом ОСТП. Установленные зависимости позволяют предложить способы торможения побочных и интенсификации целевых процессов при электролизе водных растворов сульфатной кислоты.

На ПК (рис. 1) просматриваются три области потенциалов, В: 1.9–2.1, 2.1–2.4, 2.4–2.8 с разным ходом поляризационных зависимостей. Для исследования состояния границы электролит–поверхность ОСТП поляризационные зависимости сопоставлены с емкостными, полученными в 10 моль·дм⁻³ H_2SO_4 (рис. 2). Для сравнения представлены аналогичные зависимости для платинового анода. Значения емкости приведены для параллельной эквивалентной схемы на частоте 10 кГц [4–6].

Первая область потенциалов 1.9–2.1 В соот-

ветствует точке нулевого заряда (ТНЗ) PbO_2 [6]. На эту область приходится минимум зависимости емкость–потенциал для ОСТП (рис. 2, кривая 2), кислород является единственным продуктом. Аналогичный минимум для платинового анода (рис. 2, кривая 2') [5] объясняется изменением энергии адсорбции при изменении потенциала, что приводит к изменению природы хемосорбированных частиц.

Изменение в протекании электродных процессов на ОСТП в области потенциалов 1.9–2.1 В также было зафиксировано при окислении иодат-ионов. Нами было показано [9], что смена знака заряда ОСТП влияет на природу адсорбирующихся частиц, а значит, и на селективность ОСТП при электролизе раствора иодата натрия.

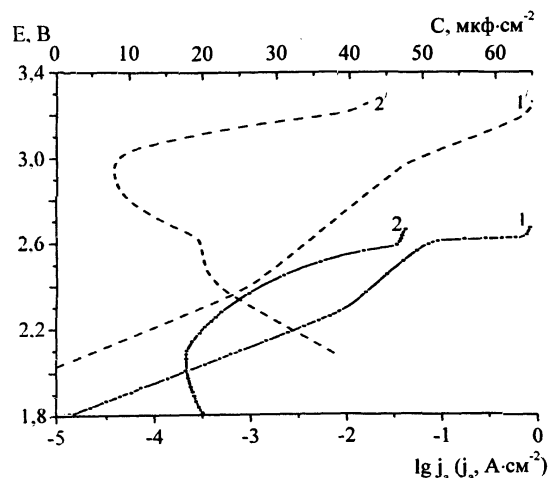


Рис. 2. Стационарные ПК (1, 1') и зависимость дифференциальной емкости от анодного потенциала (2, 2') в 10 моль·дм⁻³ H_2SO_4 при 293 К для различных анодных материалов: 1, 2 — анод с ОСТП; 1', 2' — платина [5].

Однако значение потенциалов минимума зависимости емкость–потенциал значительно отличаются и составляют (В): для платины — 2.9–3.0; для анода ОСТП — 2.0–2.1. Значительное различие в потенциалах минимума указывает на меньшую энергию адсорбции продуктов анодной реакции и снижение прочности связи $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ –ОСТП в сравнении с платиной. Поэтому и тафелевский участок, отвечающий за образование пероксодисульфат-иона на ОСТП, имеет меньшие значения поляризации и поляризуемости в сравнении с платиновым анодом (рис. 2, кривые 1, 1').

Для второй области потенциалов 2.1–2.4 В (рис. 1), превышающих ТНЗ PbO_2 , изменение ти-

па адсорбирующихся частиц выражается в уменьшении угла наклона вторых тафелевских участков ПК при концентрации H_2SO_4 меньше $2.5 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ и появлении переходной области на ПК при концентрации H_2SO_4 больше $7.5 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$. На первом прямолинейном участке ПК (рис. 2), при потенциалах 2.1—2.3 В, преимущественно происходит выделение кислорода. Емкость двойного слоя на поверхности ОСТП, соответствующая этому участку, находится в диапазоне $10\text{—}16 \text{ мкФ} \cdot \text{см}^{-2}$. При потенциалах более 2.3 В наблюдается торможение выделения кислорода (появление переходной области на ПК), которое сопровождается резким ростом емкости двойного слоя до $45 \text{ мкФ} \cdot \text{см}^{-2}$. При исследовании состояния поверхности платинового электрода [5] подобный рост дифференциальной емкости был объяснен адсорбцией анионов HSO_4^- , которые занимают активные места поверхности, а не упрочнением связи кислорода с поверхностью анода.

Третья область потенциалов 2.4—2.8 В превышает ТНЗ PbO_2 , что способствует адсорбции сульфат-ионов на ОСТП и образованию активного кислорода. Под термином активный кислород подразумевается $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{SO}_5 + \text{H}_2\text{O}_2$ в пересчете на $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Для ПК при концентрации 10.0 и $11.68 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ появляется второй тафелевский участок с наклоном 43—47 мВ (рис. 1), которому соответствует максимум ВТ активного кислорода, равный 76 % (рис. 3).

Ход ПК и зависимость состояния поверхности анода от потенциала (рис. 2) указывают на одинаковый механизм протекания анодного процес-

са на ОСТП и платине, особенно при высоких плотностях тока. Особенностью ОСТП является его меньшая поляризация и поляризуемость в синтезе $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ при сохранении высокого ВТ.

Проведенный анализ показывает, что механизм процесса, протекающего на ОСТП, существенно зависит от концентрации сульфатной кислоты и потенциала анода. Заряд поверхности ОСТП определяет природу адсорбированных частиц и, соответственно, вид протекающего анодного процесса. Образование активного кислорода возможно при $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} \geq 7.5 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ и потенциалах, превышающих ТНЗ ОСТП.

Зависимость ВТ активного кислорода от концентрации сульфатной кислоты имеет сложный характер (приведена на рис. 3). Увеличение концентрации сульфатной кислоты приводит к возрастанию ВТ активного кислорода до некоторого максимума. Максимум выхода по току соответствует второй тафелевский участок с наклоном 43—47 мВ (рис. 1, кривые 8, 9)

Замедление роста ВТ активного кислорода (рис. 3) может быть вызвано увеличением ВТ сопряженных побочных процессов: выделения кислорода (1) или анодного разложения H_2SO_5 (5). Увеличение ВТ кислорода с повышением анодного потенциала при таких концентрациях H_2SO_4 маловероятно. Поскольку пероксид водорода не был обнаружен, то процессы (6) и (7) с его участием исключаются. Наиболее вероятной причиной замедления роста ВТ активного кислорода и одновременного снижения наклона ПК является протекание сопряженного процесса (5). H_2SO_5 была определена в результате анализа в электролитах с концентрацией 10.0 и $11.68 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ H_2SO_4 . Доля тока на ее образование не превышала 3 %.

С ростом анодной плотности тока максимум ВТ активного кислорода также увеличивается и сдвигается в область меньших концентраций H_2SO_4 . Количество разряжающихся молекул воды при возрастании плотности тока в концентрированных растворах сульфатной кислоты становится недостаточным для протекания процесса, что облегчает образование персульфат-иона из адсорбированного на ОСТП сульфат-иона (2).

ВЫВОДЫ. Полученные результаты позволяют говорить о высокой каталитической активности анода с ОСТП в сравнении с платиной при электролизе пероксодисульфатной кислоты. Потенциал ОСТП оказывает влияние на природу адсорбирующихся частиц и селективность процесса эле-

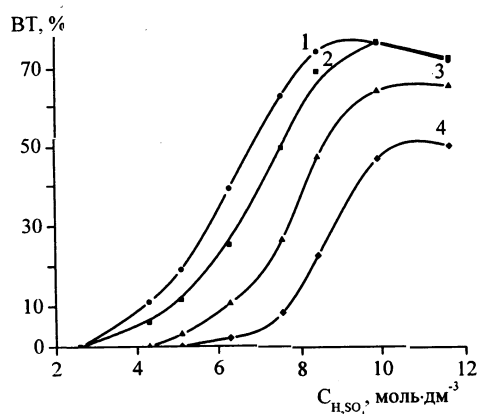


Рис. 3. Зависимость ВТ активного кислорода на ОСТП от концентрации сульфатной кислоты при анодной плотности тока, $\text{А} \cdot \text{м}^{-2}$: 1 — 10000; 2 — 5000; 3 — 1000; 4 — 500.

ктролиза водных растворов серной кислоты. Электросинтез $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ на ОСТП возможен при $\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4} \geq 7.5 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ и потенциалах, превышающих ТНЗ ОСТП. Причиной замедления роста ВТ активного кислорода и одновременного снижения поляризуемости ОСТП является протекание сопряженного процесса — образование H_2SO_5 .

РЕЗЮМЕ. Досліджено дію анодного потенціалу і концентрацій сульфатної кислоти на перебіг сумішених процесів на поверхні комбінованого оксидного свинцево-титанового покриття. Встановлено їх вплив на природу адсорбованих часток і селективність процесу електролізу водних розчинів сульфатної кислоти. Показано, що перебіг процесу синтезу $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ на оксидному свинцево-титановому покритті і платині аналогічний. Визначено анодний вихід за струмом у діапазоні концентрацій сульфатної кислоти ($0.05\text{—}11.68 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$) і густини струму $500\text{—}10000 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$.

SUMMARY. The anodic potential and the concentration effect of sulfate acid on the course of the combined processes on the composite oxide surface of lead titanium coating. Established their influence on the of the adsorbed particles nature and the electrolysis process selectivity of

aqueous solutions of acid sulfate. It is shown that the flow of the synthesis process $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ on titanium oxide lead coverage, and platinum is similar. Defined anodic current output in the range of concentrations ($0.05\text{—}11.68 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) acid sulfate and current density of $500\text{—}10000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$.

1. Якименко Л.М. Электродные материалы в прикладной электрохимии. -М.: Химия, 1977.
2. Горбачев А.К., Тульский Г.Г., Сенкевич И.В. и др. // Журн. прикл. химии. -1999. -72, № 3. -С. 415—420.
3. Декларац. пат. 10994 Україна, 7 С 25 В 11/10. -Опубл. 15.12.2005; Бюл. № 12.
4. Веселовский В.И., Раков А.А., Касаткин Э.В., Яковлева А.А. // Адсорбция и двойной электрический слой в электрохимии. -М.: Наука, 1972. -С. 132—170.
5. Яковлева А.А., Веселовский В.И. // Электрохимия. -1971. -7, № 5. -С. 683—689.
6. Кабанов Б.Н., Киселева И.Г., Лейкис Д.И. // Докл. АН СССР. -1954. -99, № 5. -С. 805—808.
7. Фиошин М.Я., Смирнова М.Г. Электрохимические системы в синтезе химических продуктов. -М.: Химия, 1985.
8. Якименко Л.М., Серышев Г.А. Электрохимический синтез неорганических соединений. -М.: Химия, 1984.
9. Тульский Г.Г. // Вопросы химии и хим. технол. -2006. -№ 2. -С. 111—115.

Национальный технический университет "Харьковский политехнический институт"

Поступила 06.12.2010

УДК 544.6.018.23; 546.812

В.Ф. Козин

ОБРАЗОВАНИЕ ГИДРИДОВ ПРИ КАТОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ОЛОВА В РАСТВОРАХ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Исследованы кинетика и механизм катодного образования гидридов олова в растворах серной кислоты в интервале концентраций от 1 до 6 н. Определены кинетические параметры выделения водорода на оловянном катоде: коэффициенты переноса α_k , теоретические и экспериментальные угловые коэффициенты $b_{\text{теор}}$ и $b_{\text{эксп}}$, токи обмена i_0 , перенапряжение выделения водорода η_{H_2} . Установлено предельное перенапряжение водорода ($\eta_{\text{H}_2}^0 = 0.300 \text{ В}$) и рассчитано из температурной зависимости токов обмена значение энергии активации $E_a = 34.22 \text{ кДж/моль}$, свидетельствующее о кинетическом контроле скорости реакции выделения водорода. Показано, что образование гидридов олова при выделении водорода на оловянном катоде оказывает влияние на величины угловых коэффициентов $b_{\text{эксп}}$ поляризационных кривых. Приведены экспериментальные данные по образованию SnH_2 и SnH_4 при электролизе на оловянном электроде. Рассмотрен механизм восстановления водорода в процессе образования гидридов олова.

ВВЕДЕНИЕ. Олово высокой чистоты и его неорганические соединения обладают уникальными физико-химическими свойствами, что дает возмо-

жность использовать их в электронной, радиоэлектронной и химической промышленности. Среди материалов для активных газовых сенсоров

© В.Ф. Козин, 2011

наибольшее распространение получили широкозонные полупроводниковые оксиды олова, их применяют при производстве солнечных элементов [1], высокотемпературных сверхпроводников [2], гиперанизотропных материалов [3], а также в электронике для получения прозрачных электропроводных пленок [4]. Газоаналитические датчики на основе оксида олова позволяют идентифицировать CO, CH₄ в газовой атмосфере [5]. Сверхпроводящие детекторы в виде микроформ на основе сплавов с металлами (индия, галлия и др.) используются для детектирования рентгеновского излучения и нейтрино в солнечном излучении [6]. Олово с никелем образуют интерметаллические соединения (ИМС) Ni₃Sn, Ni₃Sn₂ и Ni₃Sn₄, обладающие электрокаталитическими свойствами в реакции выделения водорода [7].

При электролизе водных растворов в ряде случаев в катодном пространстве наблюдается выделение металлического порошка. Это может происходить как в результате распыления (дезинтеграции) металла самого катода, так и при разряде ионов металлов, присутствующих в растворе. Дезинтеграцию свинца в щелочных растворах [7] объясняют тем, что свинец образует с выделившимся на катоде щелочным металлом интерметаллическое соединение, которое впоследствии разлагается водой с образованием коллоидного свинца. Зальцберг [8] поставил под сомнение образование интерметаллических соединений свинца и других металлов со щелочными металлами как причину катодного распыления, поскольку щелочные металлы в растворе в его эксперименте при том же эффекте вообще отсутствовали.

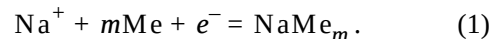
Электрохимический процесс внедрения щелочных металлов в катодные осадки [7] и их дезинтеграция принципиально отличается от окислительно-восстановительных процессов с переносом электрона через границу раздела металл/раствор ($\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+} + 2e^-$). Механизм катодного внедрения атомов водорода в катодную фазу с образованием гидридов отличается от катодного образования сплавов тем, что скорость внедрения атомов водорода чрезвычайно высокая и зависит от микроструктурного состояния электрода, числа вакансий и других структурных дефектов.

Термин "гидрид" принято использовать для обозначения химических соединений водорода с неметаллами или металлами, которые в зависимости от природы химической связи условно подразделяются на ковалентные, ионные (солеобразные)

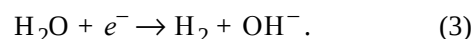
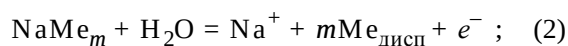
и металлические [9—11]. Помимо гидридов олова, при взаимодействии водорода с металлами образуются твердые растворы водорода в металлических матрицах [12, 13]. Учитывая уникальные свойства гидридов SnH, SnH₂ и SnH₄, их применяют для получения олова высокой чистоты по следующей схеме: перевод олова в гидрид, например, в SnH₄, затем очистка — термическое разложение гидрида на металл и водород. Применимость этой схемы лежит в основе получения олова высокой чистоты школой академика Г.Г. Девярых [14, 15]. Для уточнения механизмов, протекающих на оловянных электродах в сернокислых растворах, образовавшаяся газовая смесь подвергалась нами анализу. Газ, выделявшийся при катодной поляризации оловянного электрода, увлекался током водорода и поглощался 6 %-м раствором HgCl₂ в 6 н. соляной кислоте, в котором определялось олово с помощью родамина В. Установлено, что количество увлекаемого SnH₂ составляло более 1 мг/см² поверхности электрода при пропускании тока в течение 5 мин.

Конфигурация внешних оболочек олова в основном состоянии $4d^{10}5s^25p^2$ свидетельствует о возможности его нахождения в различных степенях окисления от Sn⁰ до Sn⁴⁺ (I, II, IV) и, следовательно, об образовании как стабильных соединений Sn (II), Sn(IV), так и интермедиатов Sn(I). Стандартный окислительно-восстановительный потенциал E^0 системы Sn²⁺/Sn⁰ равен –0.136, а системы Sn⁴⁺/Sn²⁺ — +0.15 В [16—18].

Катодное внедрение щелочных металлов в электроды и изучение свойств интерметаллических соединений (ИМС) протекает с одновременным внедрением Na⁺, K⁺ или Li⁺ и H⁺ [19, 20]. При исследовании механизма внедрения в поверхность электрода часто указывают на катодное образование тонких слоев интерметаллидов щелочных металлов (ИМЦМ) на твердых электродах (см., например, [7]):



Образовавшиеся поверхностные слои ИМЦМ распыляются путем разложения при контакте с водой электролита с выделением водорода:



Электрохимическое внедрение лития в ИМС MgCd и MgCd₃ [20] и MgZn₂ и Mg₂Zn₃ [21] протекает с образованием соединений лития с кадмием

LiCd, Li₃Cd, а с цинком — соединения LiZn. На электродах происходит реакция твердофазного замещения, сопровождающаяся разрушением исходных ИМС с образованием порошков кадмия, магния и цинка.

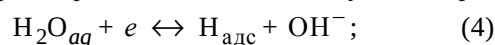
В настоящем сообщении приведены закономерности реакций гидридообразования, протекающие на поляризованном оловянном катоде в растворах серной кислоты. Выявлен механизм процесса распыления олова, заключающийся в способности образовывать хемосорбированный водород SnH_{адс}, а также моно- и дигидриды олова SnH и SnH₂, которые могут покидать поверхность электрода в результате реакции рекомбинации SnH, SnH₂, SnH_{адс} и H₂.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Катодные процессы, протекающие на оловянных электродах, изучали в растворах серной кислоты методом снятия катодных поляризационных кривых в термостатируемой герметической трехэлектродной электрохимической ячейке. Перед экспериментом рабочий оловянный электрод промывали этиловым спиртом и тридистиллятом воды. Рабочий электрод подвергали активации, чередуя катодные и анодные импульсы тока, вследствие чего возникали дефекты в межатомных промежутках кристаллических решеток. Температуру в ячейке поддерживали постоянной с помощью водяного термостата У-3 с точностью ± 0.5 °С. Поляризационные измерения проводили в стеклянной трехэлектродной ячейке с разделенным катодным и анодным пространствами при помощи стеклянного фильтра. Для устранения проникновения кислорода в ячейку использовали жидкий галлий-индиевый затвор с температурой плавления 16 °С. Катодное пространство и электролит очищали от растворенного в электролите кислорода продуванием высокочистого аргона в течение 30 мин. Электролит интенсивно перемешивали с помощью магнитной мешалки.

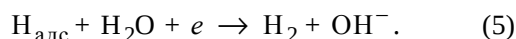
Потенциал оловянного электрода измеряли относительно хлоридсеребряного электрода сравнения ЭВЛ-1М 3.1 в насыщенном растворе KCl. Для устранения экранирования к поверхности исследуемого электрода подвели капилляр Луггина. Поляризационные измерения потенциалов оловянного электрода проводили с помощью потенциостата ПИ-50-1.1 и программатора ПР-8, а поляризационные кривые фиксировали самописцем ПДА-1. Скорость развертки потенциала составляла 5 мВ/с. Рабочим электродом служила пластинка металлического олова чистотой ОВ-0000 с по-

верхностью 1 см², вспомогательным электродом — платиновая сетка площадью 10 см².

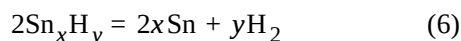
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. При изучении кинетики и механизма распыления оловянного катода фиксировали прямой и обратный ход поляризационных кривых (ПК). На рис. 1 приведены катодные кривые при прямом (↑) и обратном (↓) ходе, сопровождающиеся выделением водорода на оловянном электроде в растворах серной кислоты различных концентраций. Выделение водорода на оловянном электроде при катодной поляризации протекает стадийно. Обратимое присоединение первого электрона происходит по механизму Фольмера:



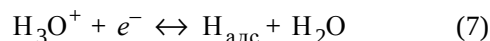
а также и по механизму Фольмера и по электрохимическому механизму Гейровского по необратимой реакции [22, 23]:



При катодном восстановлении ионов водорода из воды на платиновом электроде по механизмам Фольмера–Тафеля и Фольмера–Гейровского ход прямых и обратных ПК не совпадает. В случае оловянного электрода, как показал наш эксперимент, прямой и обратный ход ПК не совпадают и при обратном ходе отчетливо видна анодная составляющая электрохимического окисления гидридов олова SnH и SnH₂, образующихся при катодной поляризации оловянного электрода. Невысокая температура разложения гидридов олова (150 °С) способствует сдвигу равновесия реакции



вправо вследствие низкой упругости пара гидридов олова (1.333·10⁻⁸ Па). На поверхности катода за счет разряда ионов гидроксония, согласно механизму Фольмера, по уравнению



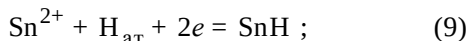
образуется адсорбированный атомарный водород, который за короткое время переходит в хемосорбированный водород на поверхности электрода SnH_{хем}. Поэтому при электролизе водных растворов водород проникает в олово преимущественно в виде протонов и со временем превращается в гидрид-ион (H⁻).

Стандартный электродный потенциал полу-реакции



$E^{\circ}_{\text{H}^+/\text{H}_{\text{ат}}}$ равен -2.1065 В (отн. н.в.э) [17]. Стандартный электродный потенциал олова $E^{\circ}_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^0} =$

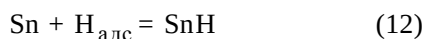
–0.136 В (отн. н.в.э). Исходя из этих данных, можно рассчитать константу равновесия (K_p) в системе:



$$\lg K_p = \frac{nF(E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^0}^0 - E_{\text{H}^+/\text{H}_{\text{ат}}}^0)}{RT}; \quad (10)$$

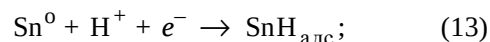
$$\lg K_p = \frac{2.96500 [-0.136 - (-2.106)]}{2.303 \cdot 1.987 \cdot 4.184 \cdot 298} = 64.44, \quad (11)$$

которая составляет $2.75 \cdot 10^{64}$. Следовательно, равновесие уравнения (9) при образовании атомарного водорода смещено в прикатодном слое в сторону образования моногидрида олова SnH . Если на активной катодной поверхности олова в объеме приэлектродного слоя образуется $\text{SnH}_{\text{адс}}$ то под действием напряженности электрического поля может протекать обменная реакция:

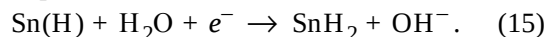


с образованием гидрид-иона H^- за счет p^1 -электрона олова. Протий H обладает одним электроном и при контакте с поверхностью оловянного катода может присоединить второй электрон и образовать гидрид-ион H^- . Эффективный радиус протия равен 0.46—0.48 Å и по элементарным геометрическим представлениям протий может без деформации разместиться в пустотах кристаллической решетки олова. Поэтому при электролизе на оловянном катоде параллельно с водородом выделяется моногидрид олова, который является достаточно устойчивым соединением с энергией диссоциации D_0 , равной 251 ± 13 кДж/моль [24, 25]. Природа химической связи в гидридах олова в основном ковалентная. Химическая связь молекул таких гидридов обуславливает высокую летучесть и низкие температуры их плавления. Молекулы гидридов неполярные и межмолекулярные взаимодействия между ними обусловлены сравнительно слабыми силами. Некоторые физико-химические свойства станнита, такие как температура плавления –120.5, кипения –51.8 и разложения 150 °С, свидетельствуют об их устойчивости. Величина энтальпии образования ΔH_{298}^0 равная –146.44 кДж/моль, энергия диссоциации SnH , отвечающая –251 кДж/моль, и энергия связи 252.71 кДж/моль также указывают на достаточную устойчивость гидридов олова. Растворимость SnH_4 при 20 °С составляет 0.29 мг на 100 мл H_2O [24]. Поэтому гидриды олова при обычных условиях — это газообразные вещества. Наряду с электрохимической десорбци-

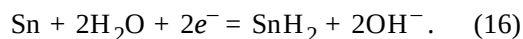
ей атома водорода по механизму Фольмера–Гейровского в результате реакции взаимодействия с ионами гидроксония и электроном на поверхности оловянного катода возможны следующие реакции:



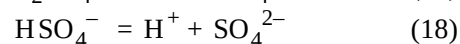
с образованием как хемосорбированного протия $\text{SnH}_{\text{адс}}$ моногидрида олова SnH , так и дигидрида олова SnH_2 . Атомарный водород, полученный по реакции (7), обладает высокой реакционной способностью и его нормальный электродный потенциал $E_{\text{H}^+/\text{H}}^0$, который, как было показано, равен –2.107 В, может также приводить в приэлектродном слое к образованию дигидрида олова по следующей реакции:



Параллельно с реакцией (13) может протекать реакция с образованием достаточно устойчивого промежуточного соединения — дигидрида олова SnH_2 :



На рис. 1 приведены катодные поляризационные кривые прямого и обратного хода оловянного электрода от концентрации H_2SO_4 . Как видно, ход поляризационных кривых имеет сложный характер и зависит от концентрации H_2SO_4 и температуры. Выход на плато предельного тока гидрообразования во всех случаях зависит от концентрации H_2SO_4 . Интересно трактовать этот экспериментальный факт, если учитывать влияние потенциала нулевого заряда $E_{\text{н.з.}}$. Потенциал $E_{\text{н.з.}}$ оловянного электрода в 2 н. серной кислоте по литературным данным составляет –0.38 [16] и –0.40 В [17]. Потенциал нулевого заряда –0.38 В приходится на плато предельного тока гидрообразования. Причем с повышением температуры с 313 до 343 К и концентрации серной кислоты до 6.0 н. высота плато предельного тока возрастает и достигает 4—5 мА/см². Следует отметить, что до достижения $E_{\text{н.з.}}$ высота плато предельного тока мала (≤ 5 мА/см²). Последнее обусловлено тем, что до $E_{\text{н.з.}} = -0.38 \text{ — } -0.40$ В (отн. н.в.э) поверхность электрода заряжена положительно и, следовательно, протоны H^+ не могут адсорбироваться на поверхности электрода. В растворе молекулы H_2SO_4 диссоциируют в соответствии с уравнениями:



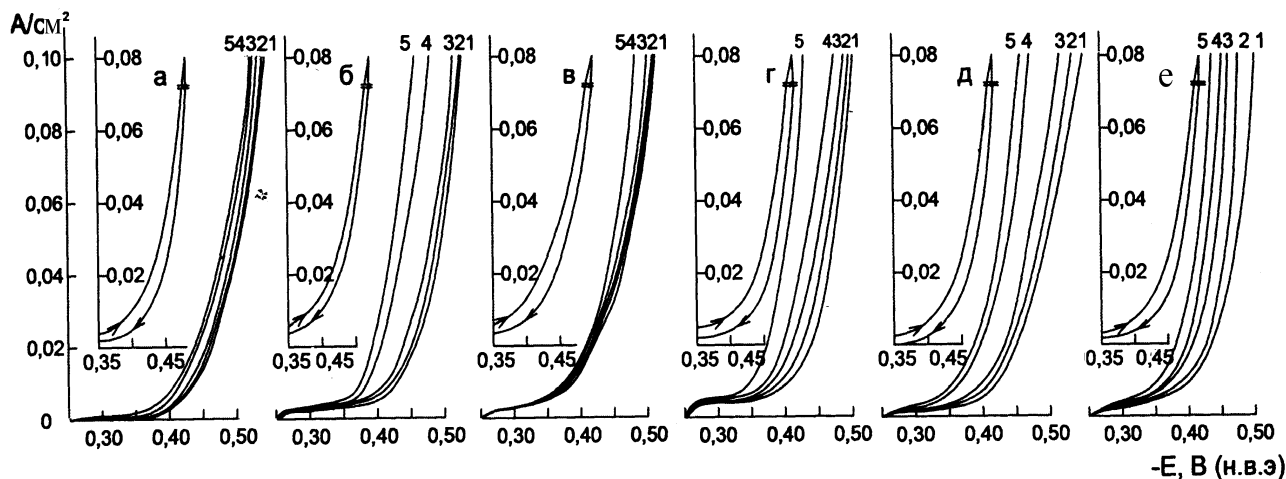


Рис. 1. Поляризационные кривые на оловянном электроде в серной кислоте различной концентрации: а — 1 н.; б — 2 н.; в — 3 н.; г — 4 н.; д — 5 н.; е — 6 н. при температурах, T , К: 1 — 298; 2 — 313; 3 — 328; 4 — 343; 5 — 358.

и константами равновесия, равными $1.47 \cdot 10^{-4}$ (17) и $1.20 \cdot 10^{-2}$. Поэтому предельный ток вплоть до величины $E_{H_2} = -0.38 \text{ — } -0.40$ В определяется концентрацией отрицательно заряженных ионов HSO_4^- , адсорбирующихся на положительно заряженной поверхности оловянного катода. При сдвиге потенциала поляризации в электроотрицательную сторону ($E_i \leq E_{H_2}$) поверхность оловянного катода приобретает электроотрицательный заряд и на поверхности адсорбируются положительно заряженные ионы (H^+ , H_3SO_4^+ , H_3O^+). Их концентрация значительно больше отрицательно заряженных ионов и поэтому при потенциале электрода, меньшем $E_{H_2} = -0.38 \text{ — } -0.40$ В, ток поляризации, как видно из рис. 1, резко возрастает. Потенциалы оловянного электрода в исследуемых растворах серной кислоты устанавливались с высокой скоростью и не изменялись во времени. Поэтому равновесные потенциалы, измеренные на оловянном электроде при различных температурах, были использованы для расчета перенапряжения водорода по уравнению:

$$\eta_{H_2} = E_{\text{равн}} - E_i, \quad (19)$$

где $E_{\text{равн}}$ — равновесный потенциал; E_i — потенциал оловянного электрода, поляризованного током i . Зависимости перенапряжения водорода в координатах $\eta_{H_2} - \lg i_k$ от температуры и концентрации H_2SO_4 приведены на рис. 2, а б.

Для обсуждения экспериментальных данных воспользуемся известным уравнением [23]:

$$\eta = \alpha_k + b_k \ln i, \quad (20)$$

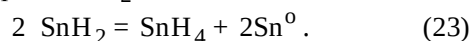
где α_k — константа, отвечающая перенапряжению при плотности тока, равной единице ($i_k = 1 \text{ A/cm}^2$), и соответствует выражению

$$\alpha_k = \frac{2.303 \cdot RT}{b_k \cdot F}, \quad (21)$$

где α — коэффициент переноса заряда, характеризующий долю энергии двойного электрического слоя реакции десорбции атомарного водорода; i_0 — ток обмена, A/cm^2 . Теоретический угловой коэффициент поляризационных кривых в координатах $\eta - \lg i_k$ отвечает выражению:

$$b_k = \frac{2.303 \cdot RT}{a_k \cdot F}. \quad (22)$$

Теоретические значения b_k приведены в табл. 1 и 2. Из экспериментально полученных поляризационных кривых $\eta_{H_2} - \lg i_k$ были рассчитаны угловые коэффициенты b_k , которые приведены в табл. 1 и 2 и не соответствуют теоретическим значениям b_k для оловянного электрода. Отклонение угловых коэффициентов от теоретических значений обусловлено тем, что в катодном процессе наряду с протеканием реакции (8) происходит перенос заряда не только адсорбированного, но и хемосорбированного водорода SnH и гидридов олова по уравнениям (13) и (14). Образование гидрида SnH_4 осуществляется по реакциям диспропорционирования дигидрида SnH_2 :



Тетрагидрид олова SnH_4 менее устойчив, чем дигидрид SnH_2 , и частично разлагается по реакциям:

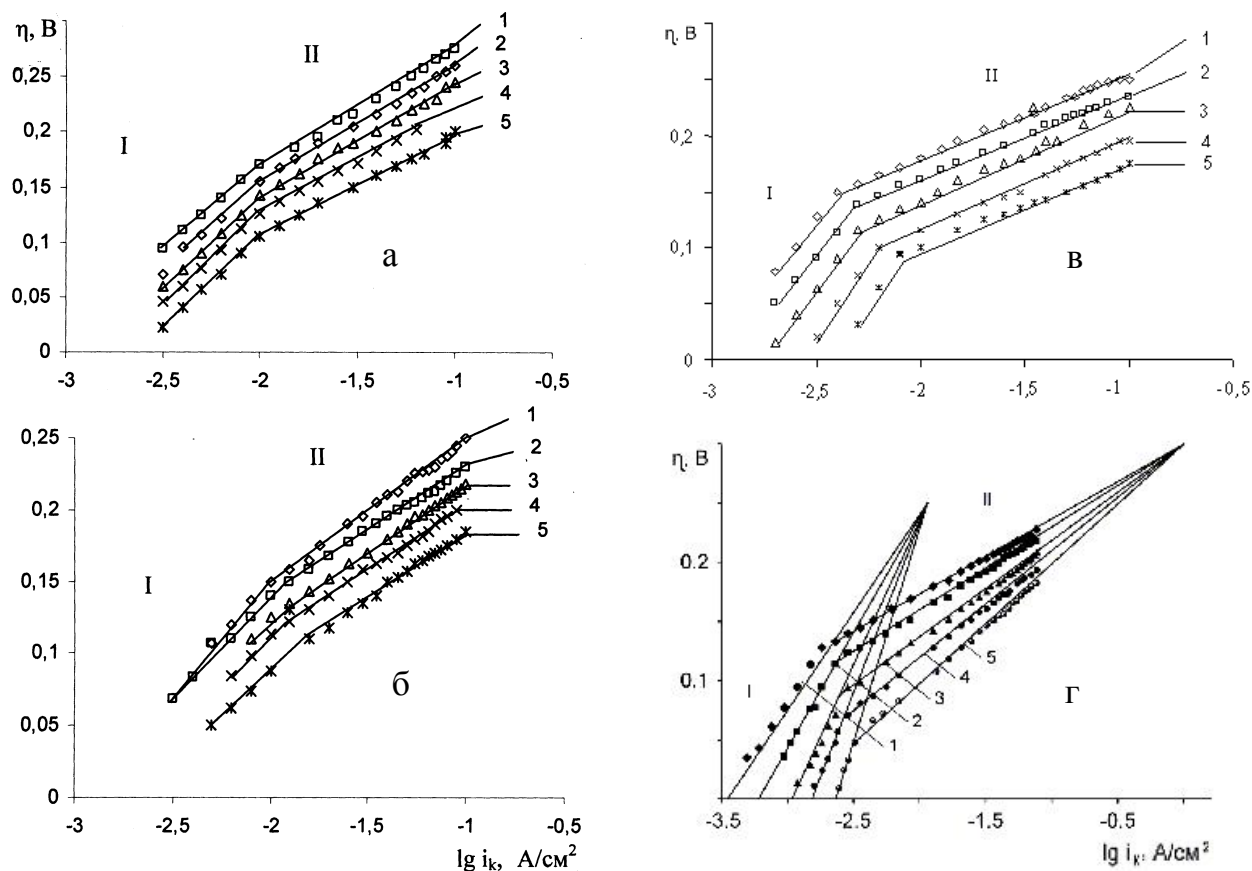
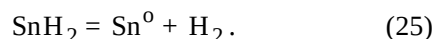
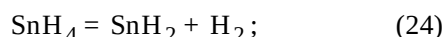


Рис. 2. Зависимость перенапряжения выделения водорода (а,б — прямой, в,г — обратный ход) на оловянном электроде от концентрации серной кислоты: а,в — 4 н., б,г — 6 н. при температурах, T , К: 1 — 298; 2 — 313; 3 — 328; 4 — 343; 5 — 358.



Протекание реакций (23) и (25) способствует распылению олова и образованию на катоде мелкодисперсного порошка олова. Из анализа уравнения (20) следует, что при замедлении стадии реакции (6) — электрохимической десорбции адсорбированного атомарного водорода — экспериментальные зависимости $\eta_{\text{H}_2} - \lg i_k$ должны укладываться на прямые с теоретическими угловыми коэффициентами, которые рассчитаны по уравнению (22) в зависимости от температуры (табл. 1). Экспериментальные данные перенапряжения выделения водорода на олове при прямой развертке потенциала от концентраций 4 и 6 н. H_2SO_4 и от температуры представлены на рис. 2, а,б. Из приведенных ПК были получены кинетические параметры электродной реакции выделения водорода на оловянном электроде, в том числе: коэффици-

енты переноса электрона α ; теоретические и экспериментальные угловые коэффициенты $b_{\text{теор}}$ и $b_{\text{эксп}}$ токи обмена i_0 ; перенапряжение выделения водорода η_{H_2} при $i = 1.0 \text{ A/cm}^2$. Полученные значения кинетических параметров приведены в табл. 1. Расчетные значения коэффициентов переноса α на оловянном электроде в 4 н. H_2SO_4 в интервале температур 298—358 К выше теоретического значения и составляют 0.537—0.789 В, а в электролите с 6 н. H_2SO_4 — 0.511—0.788 В. Повышенные значения α при протекании электродной реакции выделения H_2 обусловлены побочными реакциями на поверхности электрода. Анализ катодных поляризационных кривых в координатах $\eta_{\text{H}_2} - \lg i_k$ при концентрации серной кислоты 4 и 6 н. показал, что они не отвечают теоретическим значениям $b_{\text{теор}}$ для оловянного электрода. По-видимому, это обусловлено тем, что первая равновесная стадия, отвечающая реакции Фольмера (4), обусловлена не только образованием атомарного адсор-

Т а б л и ц а 1

Кинетические параметры катодного выделения водорода на оловянном электроде при прямой развертке потенциала в 4 н. и 6 н. H_2SO_4 при температурах 298—358 К

$T, \text{ K}$	α	$b_{\text{теор}}$	$b_{\text{эксп}}$	$\alpha_{\text{к}} = \eta_{\text{H}_2}$	$i_0, \text{ A/cm}^2$	$E_a, \text{ кДж/моль}$
		В				
4 н. H_2SO_4						
298	0.537	0.118	0.110	0.385	$0.398 \cdot 10^{-4}$	2.135
313	0.621	0.124	0.105	0.360	$0.316 \cdot 10^{-4}$	1.915
328	0.632	0.130	0.103	0.345	$0.224 \cdot 10^{-4}$	1.900
343	0.680	0.136	0.100	0.318	$0.159 \cdot 10^{-4}$	1.819
358	0.789	0.142	0.090	0.280	$0.141 \cdot 10^{-4}$	1.597
6 н. H_2SO_4						
298	0.591	0.118	0.100	0.351	$0.316 \cdot 10^{-4}$	1.915
313	0.640	0.124	0.097	0.323	$0.263 \cdot 10^{-4}$	1.867
328	0.692	0.130	0.094	0.295	$0.179 \cdot 10^{-4}$	1.714
343	0.732	0.136	0.093	0.282	$0.132 \cdot 10^{-4}$	1.694
358	0.788	0.142	0.092	0.250	$0.115 \cdot 10^{-4}$	1.686

бированного водорода, но и гидридов SnH , SnH_4 и Sn_xH_y , что приводит к деполяризационному эффекту.

Из анализа уравнения Гейровского следует, что при электрохимической десорбции H_2 зависимость $\eta_{\text{H}_2} - \lg i_k$ должна укладываться на прямые с теоретическими угловыми коэффициентами $b_{\text{теор}}$ зависящими от температуры и равными при 298 К — 0.118 В, при 313 — 0.124, 328 — 0.130, 343 — 0.136, 358 — 0.142 В. Угловые коэффициенты $b_{\text{эксп}} = 0.110—0.090$ В уменьшаются с повышением температуры как при 4 н., так и при 6 н. H_2SO_4 . Полученная тенденция для одноэлектронной реакции Гейровского (5) при условии $\alpha=0.5$ обусловлена процессами образования гидридов олова по реакции (23) с последующей реакцией диспропорционирования (25), что приводит к деполяризационному эффекту и образованию мелкодисперсного олова на поверхности оловянного электрода. Образующиеся на поверхности оловянного электрода дигидриды и моногидриды олова SnH_2 , SnH приводят к возникновению межатомных связей у этих соединений и, как следствие, к увеличению токов обмена. В интервале температур 298—358 К ток обмена возрастает от $0.398—0.141 \cdot 10^{-4}$

А/см² при 4 н. H_2SO_4 и $0.316—0.115 \cdot 10^{-4}$ А/см² для 6 н. H_2SO_4 . Относительно большие токи обмена для катодной реакции свидетельствуют о деполяризационном эффекте при восстановления водорода с образованием гидридов олова на поверхности катода.

В табл. 2 приведены кинетические параметры выделения водорода на оловянном электроде при обратной развертке потенциала в серной кислоте. Из полученных данных видно, что кинетические параметры α , $b_{\text{теор}}$, $b_{\text{эксп}}$, i_0 и E_a незначительно отличаются от параметров выделения водорода прямого хода ПК. Токи обмена i_0 при температурах 298 и 313 К незначительно ниже и составляют $0.269 \cdot 10^{-4}$ и $0.162 \cdot 10^{-4}$ А/см². В то же время при температурах 328, 343 и 358 К они возрастают: $0.562 \cdot 10^{-3}$, $0.316 \cdot 10^{-3}$ и $0.192 \cdot 10^{-3}$ А/см². Увеличение токов обмена обусловлено деполяризационным эффектом при образовании гидридов олова Sn_xH_y . Энергия активации оловянного электрода при обратной развертке потенциалов ниже и составляет для 4 н. H_2SO_4 при температурах 298—358 К 1.421—1.467 кДж/моль. С увеличением концентрации (6 н. H_2SO_4) при тех же температурах величина энергии активации равна 1.181—1.915 кДж/моль.

Т а б л и ц а 2

Кинетические параметры катодного выделения водорода на оловянном электроде при обратной развертке потенциала в 4 н. и 6 н. H_2SO_4 при температурах 298—358 К

T, К	α	$b_{\text{теор}}$	$b_{\text{эксп}}$	$\alpha_{\text{к}} = \eta_{\text{H}_2}$	$i_0, \text{ А/см}^2$	$E_{\text{а}},$ кДж/моль
		В				
4 н. H ₂ SO ₄						
298	0.537	0.118	0.110	0.328	$0.269 \cdot 10^{-4}$	1.421
313	0.621	0.124	0.105	0.316	$0.162 \cdot 10^{-4}$	1.481
328	0.632	0.130	0.103	0.287	$0.562 \cdot 10^{-3}$	1.541
343	0.680	0.136	0.100	0.269	$0.316 \cdot 10^{-3}$	1.570
358	0.789	0.142	0.090	0.250	$0.192 \cdot 10^{-3}$	1.467
6 н. H ₂ SO ₄						
298	0.591	0.118	0.100	0.300	$0.935 \cdot 10^{-4}$	1.181
313	0.640	0.124	0.097	0.300	$0.316 \cdot 10^{-4}$	1.276
328	0.692	0.130	0.094	0.300	$0.881 \cdot 10^{-3}$	1.506
343	0.732	0.136	0.093	0.300	$0.224 \cdot 10^{-3}$	1.705
358	0.788	0.142	0.092	0.300	$0.102 \cdot 10^{-3}$	1.915

Малые значения энергии активации также указывают на деполяризационный эффект при протекании реакции выделения водорода, сопровождающейся гидридообразованием на поверхности оловянного электрода с образованием гидридов SnH и SnH₂ с ковалентным типом связи [10].

На рис. 2, в, г приведена зависимость перенапряжения выделения водорода при обратной развертке потенциала. При 4 н. H₂SO₄ наблюдается линейная зависимость $\eta_{H_2} - \lg i_k$. С ростом плотности тока значение тафелевских наклонов участков $\eta_{H_2} - \lg i_k$ зависит от температуры (рис. 2, г). С ростом плотности тока влияние температуры на перенапряжение выделения водорода уменьшается и при экспонировании прямых 1—5 они пересекаются в одной точке. По данным теоретических исследований авторов [26—29], точка пересечения экстраполированных кривых $\eta_{H_2} - \lg i_k$ отвечает достижению предельного перенапряжения. Согласно теоретическим обоснованиям [26], точка пересечения экстраполированных тафелевских участков вольт-амперных кривых $\eta_{H_2} - \lg i_k$ соответствует также достижению предельного перенапряжения:

$$\eta_0 = \frac{E_a^0}{\alpha \cdot z \cdot F} = 0.300 \text{ В}, \quad (26)$$

при $\lg i_k = 0$ — -1.58 А/см^2 в 6 н. H₂SO₄ и $\eta_0^2 = 0.250 \text{ В}$ при $\lg i_k = -1.58$ — -3.5 А/см^2 (II область), ход определения которых (I область) ясен из рис. 2, г. После достижения предельных перенапряжений при η_0 0.300 и 0.250 В можно определить не только графически, но и по уравнению (26), что электрохимическая система переходит в безактивационную область, поскольку исчезает энергетический барьер для электродного переноса заряда через границу раздела оловянный электрод/электролит, вследствие чего отпадает необходимость затраты энергии для дальнейшего повышения перенапряжения.

Преобразовав уравнение (26), можно рассчитать энергию активации реакции выделения водорода на оловянном катоде с учетом обменного равновесия образования гидрид-иона H⁻ с $z = 2$:

$$\begin{aligned} E_{\eta_{H_2}}^0 &= \eta_{H_2}^0 \cdot \alpha z F = \\ &= 0.300 \cdot 0.591 \cdot 2 \cdot 96500 = 34.22 \text{ кДж/моль}. \end{aligned} \quad (27)$$

Следовательно, в первой области плотности тока (I) скорость электродного процесса лимитируется кинетическими ограничениями, а во второй об-

ласти (II) реакции протекают в области смешанной кинетики. Рассчитанные энергии активации выделения водорода осложнены реакциями гидридообразования и сопровождаются деполяризационным эффектом.

ВЫВОДЫ. Катодное выделение водорода на оловянном катоде сопровождается процессами образования гидридов олова, что отражается на кинетических параметрах электродного процесса. Рассчитаны кинетические параметры выделения водорода на оловянном катоде — коэффициенты переноса α_k , теоретические и экспериментальные угловые коэффициенты $b_{\text{теор}}$ и $b_{\text{эксп}}$, токи обмена i_0 , перенапряжение выделения водорода η_{H_2} . Определены предельные перенапряжения водорода $\eta_{H_2}^0$ 0.300 и 0.250 В для I и II областей плотности тока и рассчитаны из предельных перенапряжений значения энергий активации 34.22 и 28.46 кДж/моль, свидетельствующие о кинетическом контроле скорости реакции выделения водорода в I области плотностей тока (i_k от $3.16 \cdot 10^{-3}$ до $1.12 \cdot 10^{-2} \text{ А/см}^2$) и в области смешанной кинетики при (i_k от $3.11 \cdot 10^{-1}$ до 3.17 А/см^2) во II области катодной плотности тока. Показано, что образование гидридов олова при выделении водорода на оловянном катоде приводит к деполяризационному эффекту, который оказывает влияние на угловые коэффициенты $b_{\text{эксп}}$ поляризационных кривых. Изучено образование побочных реакций при выделении водорода на оловянном электроде — гидридов и моногидридов олова, которые разрыхляют поверхность олова, а протекание реакции диспропорционирования моногидрида олова приводит к образованию дигидрида олова и к покрытию электрода мелкодисперсным порошком олова.

РЕЗЮМЕ. Катодне виділення водню на олов'яному катоді супроводжується утворенням гідридів олова, що відображається на кінетичних параметрах електродного процесу. Вираховано кінетичні параметри катодного виділення водню на олов'яному катоді: коефіцієнти переносу α_k , теоретичні та експериментальні кутові коефіцієнти $b_{\text{теор}}$ і $b_{\text{експ}}$, струми обміну, перенапруги виділення водню. Показано, що утворення гідридів олова при виділенні водню на олов'яному катоді приводить до деполяризаційного ефекту, який чинить вплив на кутові коефіцієнти $b_{\text{експ}}$ поляризаційних кривих. Вивчено утворення побічних реакцій при виділенні водню на олов'яному електроді — гідридів і моногідридів олова, які розпушують поверхню олова, а протікання реакції диспропорціонування моногідридів олова приводить до утворення дигідриду олова і до покриття електрода дрібнодисперсним порошком олова.

SUMMARY. The kinetics and mechanism of the cathodic formation of tin hydrides and tin pulverization in sulfuric acid solutions in a concentration range of 1–6 N have been studied. The kinetic parameters of hydrogen evolution at a tin cathode: transfer coefficients α_k , theoretical and experimental angular coefficients b_{theor} and b_{exp} , exchange currents i_0 , hydrogen evolution overpotential η_{H_2} have been determined. The limiting hydrogen evolution overpotential has been determined to be $\eta_{\text{H}_2}^0 = 0.300$ V, and activation energy values ($E_a = 34.22$ kJ/mol) have been calculated from the temperature dependence of exchange currents, indicating the kinetic control of hydrogen evolution reaction rate. It has been shown that the formation of tin hydrides on hydrogen evolution at a tin cathode affects the angular coefficients b_{exp} of polarization curves. Experimental data on the formation of SnH_2 and SnH_4 in electrolysis at a tin electrode are given. The mechanism of reduction of hydrogen during the formation of tin hydrides is discussed.

1. Sreethawong Hammonton, Suzuki Yoshikazu // Sol. Energy Mater. and Sol. Cells. -2006. -**90**, № 14. -P. 2129—2140.
2. Juskenas R., Mockus Z., Kanapeckaite S. // Electrochim. Acta. -2006. -**52**, № 3. -P. 928—935.
3. Мацусума Тору // Metals and Technol. -1987. -**57**, № 7. -P. 24—25.
4. Аояма Тэцуро, Такахама Кэй // Ibid. -1987. -**57**, № 7. -P. 21—23.
5. De Bellefon A., Broskiewicz D., Bruera-Dawson R. // IEEE Trans. Nucl. Sci. -1988. -**35**, № 1. -Pt 1. -P. 73—77.
6. Belanger A., Vijn A.K. // Int. J. Hydrogen Energy. -1987. -**12**, № 4. -P. 227—233.
7. Кабанов Б.Н., Киселева И.Г., Астахов И.И. // Электрохимия. -1972. -**8**, № 7. -С. 955—972.
8. Salzberg H.W. // J. Electrochem. Soc. -1953. -**100**. -P. 146.
9. Левинский Ю.В. Диаграммы состояния металлов с газами. -М.: Металлургия, 1975. -С. 295.
10. Херд Д. Введение в химию гидридов. -М.: Изд-во иностр. лит., 1955. -С. 239.
11. Маккей К. Водородные соединения металлов. -М.:

Мир, 1968. -С. 244.

12. Шмалько Ю.Ф., Маринин В.С., Умеренкова К.Р. Фазовые равновесия в системах водород—металлогидриды. -Харьков: Харьк. национ. ун-т, 2007.
13. Водород в металлах: В 2-т. / Под ред. Г. Альфельда, Й. Фелькля. -М.: Мир, 1981. -Т. 1, Основные свойства.
14. Пахомов Р.В. // Получение и анализ чистых веществ. -1977. -№ 2. -С. 11—15.
15. Юшин А.С., Кузьмичев А.И., Пахомов Р.В. // Там же. -1978, № 3. -С. 71—74.
16. Сухотин А.М. Справочник по электрохимии. -Л.: Химия, 1981.
17. Добош Д. Электрохимические константы. Справочник для электрохимиков. -М.: Мир, 1980.
18. Латимер В.М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. -М.: Изд-во иностр. лит., 1954. -С. 250.
19. Kim J.J., Tryk D., Amemiya T. // J. Electroanal. Chem. -1997. -**435**. -P. 31—37.
20. Озерянская В.В., Гутерман В.Е. // Электрохимия. - 2004. -**40**, № 7. -С. 872—879.
21. Озерянская В.В., Гутерман В.Е. // Там же. -2007. -**43**, № 12. -С. 1479—1486.
22. Фрумкин А.Н. Избранные труды: Перенапряжение водорода. -М.: Наука, 1988. -С. 240.
23. Феттер К. Электрохимическая кинетика. -М.: Химия, 1967.
24. Девярых Г.Г., Зорин А.Д. Летучие неорганические гидриды особой чистоты. -М.: Наука, 1974. -С. 205.
25. Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В. Свойства неорганических соединений. Справочник. -Л.: Химия, 1983.
26. Горыдский А.В. Вольтамперометрия. Кинетика стационарного электролиза. -Киев: Наук. думка, 1988.
27. Горыдский А.В., Карасева Т.А., Матиясевич А.М., Орешиников В.Г. // Докл. АН СССР. -1987. -**295**, № 4. -С. 846—848.
28. Кришталик Л.И. Электродные реакции. Механизм элементарного акта. -М.: Наука, 1979.
29. Кришталик Л.И. // Успехи химии. -1965. -**34**, №10. -С. 1831—1845.

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

Поступила 03.11.2010

УДК 543.426:546.663:577.112.82:577.336

И.И. Леоненко, Д.И. Александрова, А.В. Егорова, В.П. Антонович, А.А. Карасев

НОВЫЙ КОМПЛЕКС ТЕРБИЯ (III) В КАЧЕСТВЕ ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО ЗОНДА НА БЫЧИЙ СЫВОРОТОЧНЫЙ АЛЬБУМИН

Методом флуоресценции исследовано взаимодействие глобулярного белка бычьего сывороточного альбумина (БСА) с новым водорастворимым комплексным соединением тербия с 6-[(1-гидрокси-3-оксо-6,7-дигидро-3Н,5Н-пиридо[3,2,1-*ij*]хинолин-2-карбонил)-амино]-гексановой кислотой (L). Обнаруженное тушение 4f-люминесценции комплекса в присутствии БСА объяснено образованием аддукта БСА—Tb(III)—L. В области низких концентраций БСА наблюдается статическое тушение флуоресценции зонда с константой тушения Штерна–Фольмера, равной $(6.1 \pm 0.2) \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}$. Указанный комплекс предложен для определения БСА в интервале 0.1—40.0 мкг/мл. Предел обнаружения составляет 0.03 мкг/мл.

ВВЕДЕНИЕ. Альбумин является одним из важнейших компонентов сыворотки крови, преобладающим среди сывороточных белков по количественному содержанию. Благодаря способности обратимо связывать различные низкомолекулярные вещества экзогенного и эндогенного происхождения (лекарства, яды, продукты метаболизма и т.п.) альбумин осуществляет их транспортировку к различным органам и тканям организма [1, 2]. Установлено, что связывание этих веществ с активными центрами альбумина носит неспецифический характер и осуществляется за счет различных типов взаимодействий — гидрофобных, дипольных, электростатических, посредством ван-дер-ваальсовых сил, водородных связей и др.

В биохимических исследованиях собственная флуоресценция биологических материалов не всегда позволяет получить желаемую информацию об объекте. В таком случае используют искусственные флуорофоры, то есть специально синтезированные вещества, имеющие характерный спектр флуоресценции в свободном состоянии либо при связывании с тем или иным объектом исследования. Флуоресценция таких веществ (зондов) должна отличаться высоким квантовым выходом и достаточно большим временем жизни.

Зондовая флуоресценция чувствительна к структурно-функциональным изменениям в биологических мембранах, микровязкости ее липидного бислоя, связыванию с белками и другими веществами, структурным перестройкам в белках, изменению мембранного потенциала, концентрации внутриклеточного кальция и др. Интенсивность и вре-

мя жизни флуоресценции зонда характеризуют подвижность его сольватной оболочки, поляризация флуоресценции — вращательную подвижность, ориентацию и вязкость микроокружения зонда. Тушение флуоресценции зонда посторонними веществами позволяет установить доступность флуорофора для тушителя, его локализацию в белках и мембранах клеток, а также проницаемость и скорость диффузии тушителей [3].

Широко применяемые спектрофотометрические методы определения белков (биуретовый, Лоури, Бредфорда) [4, 5] имеют ряд ограничений, в том числе по чувствительности. Более чувствительное люминесцентное определение протеинов [6] реализуют с помощью ксантовых (FAM, TAMRA, R6G, Alexa Fluor) и цианиновых (Cy3, Cy5, Sybr Green) красителей [7, 8], комплексов алюминия с морином [9], сенсibilизированной люминесценции лантанидов в их комплексах с различными лигандами [10—24]. Перспективность использования комплексов европия (III) и тербия (III) для определения белков и их свойств связана не только с высокой чувствительностью, но и характеристичностью спектров 4f-люминесценции — наличием в них узких полос, большим стоксовским смещением, длительным временем жизни, что позволяет элиминировать влияние биоматрицы.

При низких концентрациях БСА взаимодействие имеет электростатическую природу в результате связывания координационно ненасыщенных комплексных соединений лантанидов с противоположно заряженными группами белка. При высоких концентрациях белка число связанных мо-

лекул резко возрастает в результате кооперативности процесса, определяющую роль при этом играют гидрофобные взаимодействия. В большинстве работ [13—19] установлено усиление интенсивности люминесценции ($I_{\text{люм}}$) лантанидных зондов при добавлении белков. Данное увеличение $I_{\text{люм}}$ авторы объясняют двумя типами взаимодействий: вследствие перекрывания спектров поглощения акцептора (лантанидный зонд) и флуоресценции донора (белок) возможен межмолекулярный перенос энергии; при оптимальных условиях эксперимента молекулы белка отрицательно заряжены и легко взаимодействуют с комплексами лантанидов, что приводит к вытеснению молекул воды из внутренней координационной сферы центрального иона и уменьшению потерь энергии за счет вибрационных колебаний ОН-групп.

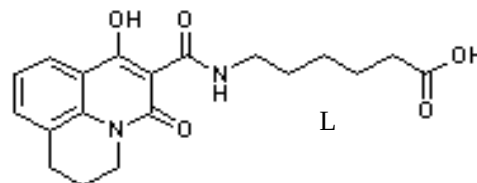
В нескольких работах описано тушение люминесценции комплексных соединений лантанидов в присутствии белков. При этом высказаны некоторые предположения о механизме тушения, который авторы связывают с разрушением комплексов-зондов [20, 21]. Эти гипотезы не подтверждены спектроскопическими данными, вызывают сомнение и требуют проверки.

Цель данной работы состояла в проведении спектрально-люминесцентного изучения свойств нового водорастворимого комплексного соединения тербия с 6-[(1-гидрокси-3-оксо-6,7-дигидро-3Н, 5Н-пиридо[3,2,1-*ij*]хинолин-2-карбонил)-амино]-гексановой кислотой (L) и его взаимодействия с белками.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. В работе использовали реактивы квалификации не ниже ч.д.а. и бидистиллированную воду. Стандартные растворы хлоридов тербия и европия (0.1 моль/л) готовили растворением соответствующих оксидов высокой чистоты, которые предварительно прокалывали в муфельной печи в течение 1 ч при 650—700 °С в концентрированной соляной кислоте с последующим выпариванием ее избытка на водяной бане. Сухой остаток растворяли в дистиллированной воде и разбавляли до необходимого объема. Концентрацию полученных растворов РЗЭ контролировали комплексонометрически с индикатором арсенazo I в уротропиновом буферном растворе при pH 7.0 ± 0.2.

Используемый реагент — 6-[(1-гидрокси-3-оксо-6,7-дигидро-3Н, 5Н-пиридо[3,2,1-*ij*]хинолин-2-карбонил)-амино]-гексановая кислота (L) — был синтезирован, идентифицирован и очищен по мето-

дике [25]. Раствор ($1 \cdot 10^{-3}$ моль/л) реагента



получали растворением точной навески в воде с подщелачиванием 0.1 моль/л раствором NaOH до pH 7.0. Рабочие растворы реагентов готовили соответствующим разбавлением водой.

Стандартные растворы (1 мг/мл, $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л) БСА (белок плазмы крови крупного рогатого скота производства Sigma, молекулярная масса $6.4 \cdot 10^4$ Da) готовили растворением точной навески белка в воде и хранили при температуре 0—4 °С. Рабочие растворы готовили соответствующим разбавлением стандартных растворов.

Значение pH растворов устанавливали с помощью 40 %-го водного раствора уротропина.

Спектры возбуждения люминесценции, а также времена жизни регистрировали с помощью спектрофлуориметра Cary Eclipse (Varian) с ксеноновой лампой 150 W. Все измерения проводили при комнатной температуре (21—23 °С). Спектры люминесценции ионов европия (III) регистрировали в области 560—650 нм с $\lambda_{\text{макс}}$ 580, 590 и 612 нм (переходы $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ и $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ соответственно), тербия (III) — в области 480—620 нм с $\lambda_{\text{макс}}$ 490, 545 и 590 нм (переходы $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ соответственно).

Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре UV-2401 PC (Shimadzu) с использованием кварцевых кювет ($l = 1$ см). Значения pH растворов измеряли с помощью pH-метра Lab 850 (Schott Instruments GmbH) со стеклянным электродом, калибровку которого проводили с помощью стандартных буферных растворов. Значения времен жизни возбужденного состояния ионов тербия вычисляли с использованием программного обеспечения Cary Eclipse.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ. Спектр поглощения лиганда (L) в водном растворе характеризуется наличием трех полос в ультрафиолетовой области спектра (рис. 1, а) с высокими молярными коэффициентами поглощения (ϵ , л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$): $\epsilon_{334} = 5.1 \cdot 10^3$; $\epsilon_{293} = 1.99 \cdot 10^4$; $\epsilon_{236} = 4.92 \cdot 10^4$, что указывает на эффективное поглощение им световой энергии и возможность передачи ее иону лантанида.

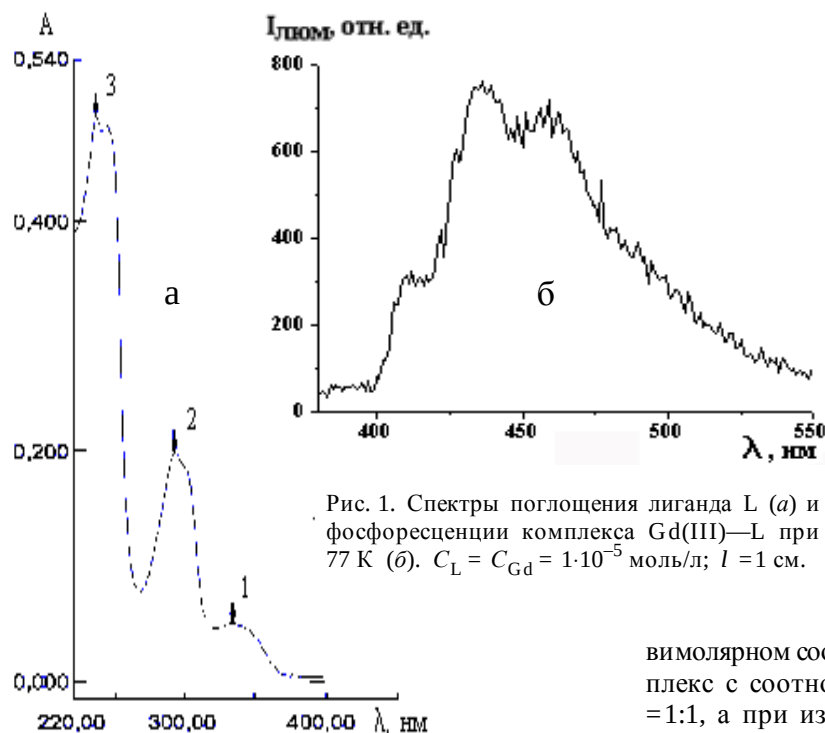


Рис. 1. Спектры поглощения лиганда L (а) и флуоресценции комплекса Gd(III)—L при 77 К (б). $C_L = C_{Gd} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $l = 1$ см.

Энергия триплетного уровня изученного лиганда, рассчитанная [26] из спектра фосфоресценции его комплекса с ионом гадолиния (III) при 77 К (22200 см^{-1}) (рис. 1, б), значительно выше энергии уровней первого возбужденного состояния ионов Tb(III) (20500 см^{-1}) и Eu(III) (17300 см^{-1}).

Наличие полос поглощения в УФ-области спектра с высокими молярными коэффициентами поглощения, а также величина энергии триплетного уровня лиганда позволяют предположить, что в

комплексах ионов лантанидов с указанным лигандом может осуществляться эффективный перенос энергии от органической части молекулы к иону лантанида.

Поскольку взаимодействие Ln(III) с лигандом L ранее не было описано в литературе, нами установлены условия комплексообразования и изучены некоторые спектрально-люминесцентные свойства образующихся комплексов.

Было установлено, что для достижения максимальной $I_{\text{люм}}$ необходим 5-кратный избыток реагента по отношению к иону лантанида. По люминесцентным данным методом ограниченного логарифмирования установлено, что в недостатке лиганда или при эквимолярном соотношении Tb(III) : L образуется комплекс с соотношением компонентов Tb(III) : L = 1:1, а при избытке лиганда — с соотношением 1:2. Комплексообразование лиганда с ионами Tb(III) протекает в широком интервале значений pH — от 3.5 до 10.0 с максимумом люминесценции при pH 7.5—8.5.

Максимумы спектра возбуждения ($\lambda_{\text{возб}}$) изученного комплекса (рис. 2, а) находятся в УФ-области спектра при 240 и 300 нм. Наиболее интенсивной в спектрах люминесценции комплекса тербия (III) является полоса, соответствующая переходу $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ с максимумом при 545 нм (рис. 2, б).

В пользу заключения об эффективности пере-

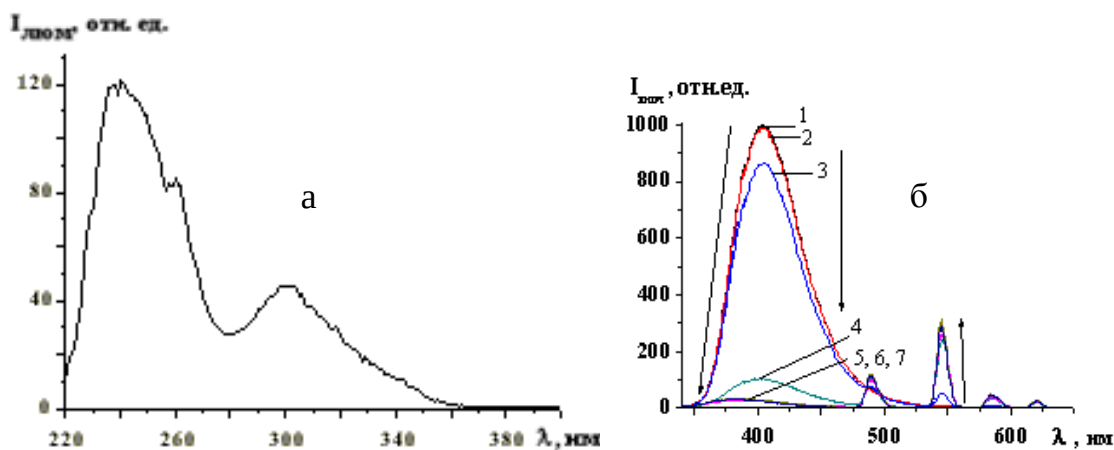


Рис. 2. Спектр возбуждения комплекса Tb(III)—L ($C_{\text{Tb(III)}} = C_L = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л) (а); тушение собственной люминесценции L и увеличение $I_{\text{люм}}$ Tb(III) (б) в присутствии различных концентраций ионов Tb(III), моль/л: 1 — 0; 2 — $1 \cdot 10^{-7}$; 3 — $1 \cdot 10^{-6}$; 4 — $1 \cdot 10^{-5}$; 5 — $1 \cdot 10^{-4}$; 6 — $1 \cdot 10^{-3}$; 7 — $1 \cdot 10^{-2}$.

дачи энергии возбуждения от органического лиганда к иону лантанида свидетельствует тот факт, что по мере прибавления к раствору реагента (с концентрацией $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л) растворов Tb(III) в различных концентрациях ($(1 \cdot 10^{-7}—1 \cdot 10^{-2})$ моль/л) наблюдается снижение интенсивности молекулярной люминесценции лиганда (рис. 2, б).

Одной из основных характеристик люминесценции является ее длительность, которая определяется временем жизни возбужденного состояния (τ). Кинетика затухания люминесценции для полос с максимумом при 545 нм для Tb(III) (5D_4) является экспоненциальной и может быть охарактеризована τ , которое для комплекса Tb(III) : L = 1:1 составляет 680 мкс.

В данной работе нами изучено влияние БСА на интенсивность люминесценции ионов тербия (III) в комплексе с L. Взаимодействие в тройной системе Tb—L—белок протекает в широком интервале значений pH — от 3.5 до 10.0 с максимумом люминесценции при pH 7.5—8.5. Изучено влияние концентраций тербия (III) и L на $I_{\text{люм}}$. Установлено, что оптимальными являются равные концентрации тербия и L ($1 \cdot 10^{-6}$ М), которые использовались нами для дальнейших исследований.

Обнаружено резкое тушение $I_{\text{люм}}$ комплекса при добавлении различных концентраций БСА (рис. 3).

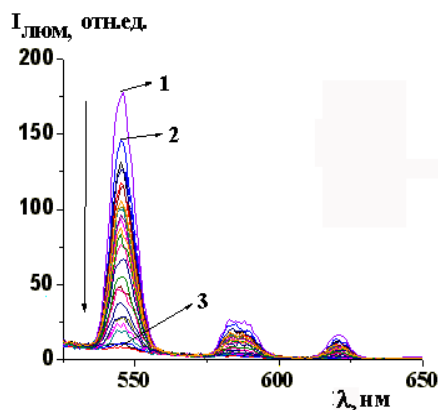


Рис. 3. Спектры люминесценции комплекса Tb(III)—L в присутствии различных концентраций БСА: 1 — 0; 2 — 0.5; 3 — 40 мкг/мл. $C_{\text{Tb}} = C_L = 1 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Белки обладают амфолитной природой и представляют собой цвиттер-ионы, которые в зависимости от pH раствора несут положительный или отрицательный избыточный заряд [27]. При оптимальных для проявления люминесценции компе-

кса Tb(III)—L значениях pH 7.5—8.5 молекулы белка несут отрицательный заряд и способны электростатически взаимодействовать с положительно заряженным ионом тербия. С другой стороны, карбоксильная группа молекулы лиганда при данном значении pH ионизирована и способна присоединяться по протонированным аминогруппам белка. Это подтверждается изменением спектров поглощения свободного лиганда и БСА (рис. 4) по сравнению с их спектрами при совместном присутствии L—БСА, что указывает на взаимодействие

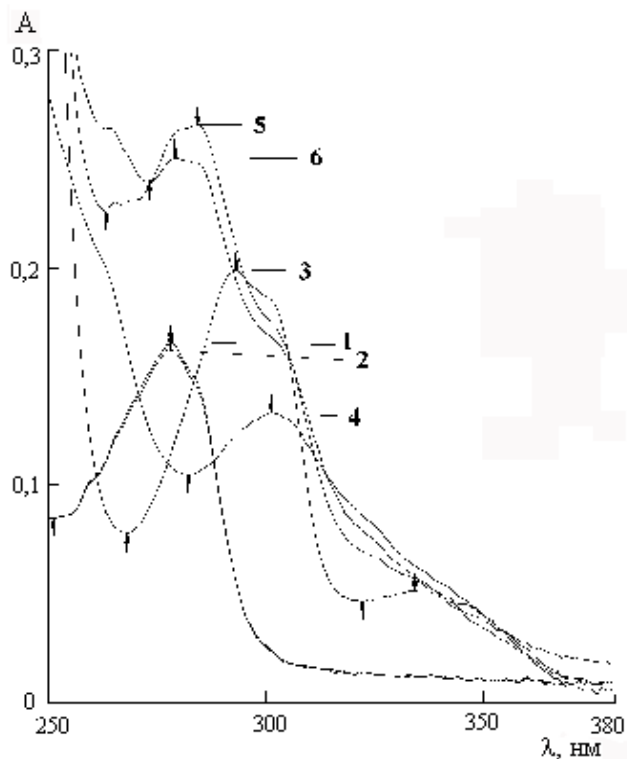


Рис. 4. Спектры поглощения: 1 — раствора БСА; 2 — раствора БСА в присутствии ионов Tb(III); 3 — раствора лиганда L; 4 — раствора комплекса Tb(III)—L; 5 — раствора БСА в присутствии лиганда; 6 — раствора БСА в присутствии комплекса Tb(III)—L. $C_{\text{Tb}} = C_L = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{\text{БСА}} = 200$ мкг/мл.

L—белок, которое возможно приводит к передаче энергии от лиганда к БСА. Также о переносе энергии свидетельствует перекрывание спектра поглощения реагента со спектрами поглощения и люминесценции белка. В результате этого происходит уменьшение передачи энергии от лиганда к иону тербия, что объясняет уменьшение интенсивности люминесценции Tb(III) в системе Tb—L—белок.

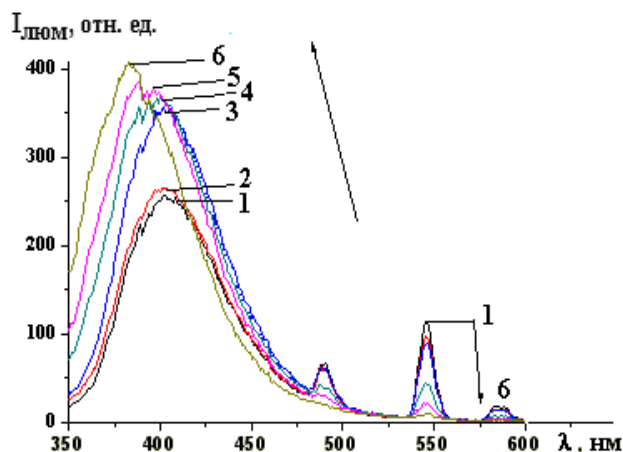


Рис. 5. Спектры люминесценции комплекса Tb(III)—L и лиганда в присутствии различных концентраций БСА: 1 — 0; 2 — 3; 3 — 5; 4 — 20; 5 — 30; 6 — 50 мкг/мл. $C_{Tb} = C_L = 1 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Как видно из рис. 5, при добавлении различных концентраций БСА к комплексу Tb(III)—L происходит увеличение $I_{\text{люм}}$ а также гипсохромное смещение (20 нм) максимума флуоресценции полосы лиганда. Увеличение интенсивности флуоресценции можно объяснить процессом обратного переноса энергии от иона тербия к лиганду, что связано с небольшим зазором между энергиями триплетного уровня лиганда (22200 см^{-1}) и возбужденного уровня тербия (III) 5D_4 (20500 см^{-1}). Установлено также, что в случае комплекса Eu(III)—L не наблюдается изменения $I_{\text{люм}}$ в присутствии белка и, следовательно, не реализуется процесс обратного переноса энергии, что связано со значительной разницей между энергиями триплетного уровня лиганда (22200 см^{-1}) и возбужденного уровня европия (III) 5D_0 (17300 см^{-1}). В то же время гипсохромное смещение максимума флуоресценции полосы лиганда является дополнительным свидетельством взаимодействия лиганда с белком.

Зависимость $I_{\text{люм}}$ комплекса Tb(III)—L от концентрации БСА представлена на рис. 6, а. Градуировочный график в координатах Штерна–Фольмера представлен на рис. 6, б.

Тушение $I_{\text{люм}}$ комплекса Tb(III)—L происходит за счет как динамического, так и статического механизма, о чем свидетельствует характерное отклонение вверх и вогнутость по отношению к оси ординат графика Штерна–Фольмера [28] на рис. 6, б. В обоих случаях зависимость относительной интенсивности люминесценции от концен-

трации тушителя описывается уравнением Штерна–Фольмера:

$$I_0/I = 1 + K_{SV}[Q], \quad (1)$$

где I_0 , I — интенсивность флуоресценции флуорофора в отсутствие и в присутствии тушителя соответственно; $[Q]$ — концентрация тушителя; K_{SV} — константа тушения Штерна–Фольмера.

При тушении по статическому механизму K_{SV} представляет собой константу равновесия образования комплекса в основном состоянии, то есть константу комплексообразования (связывания). Полученные экспериментальные данные в области низких концентраций БСА (0.1—10.0 мкг/мл) проа-

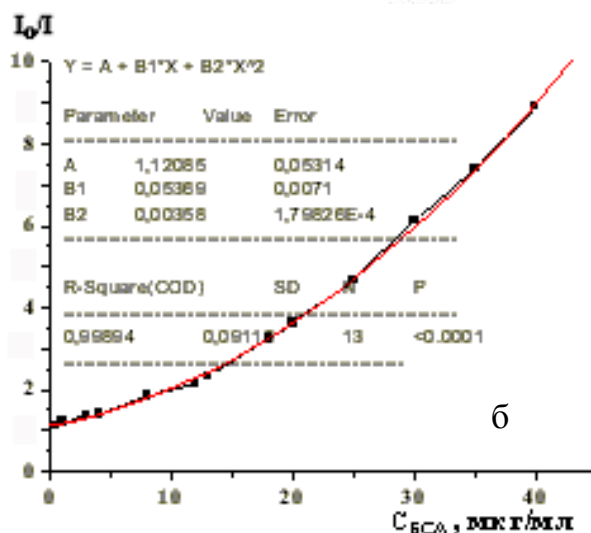
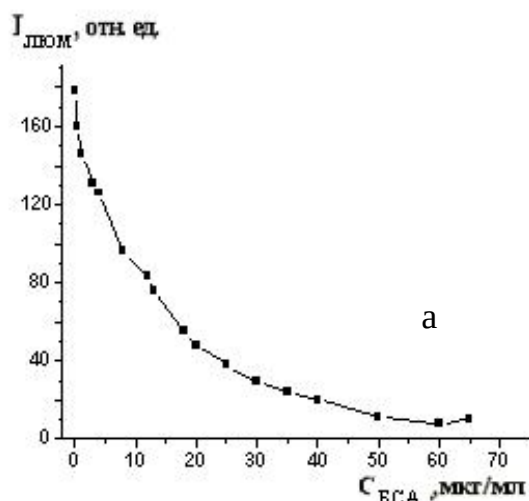


Рис. 6. Зависимость интенсивности люминесценции комплекса Tb(III)—L от концентрации БСА (а) и градуировочный график в координатах Штерна–Фольмера (б). $C_{Tb} = C_L = 1 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

нализированы в рамках уравнения Штерна–Фольмера. Линейный характер зависимости интенсивности флуоресценции комплекса Tb(III)–L от концентрации БСА свидетельствует об образовании аддукта Tb(III)–L–БСА. Константа образования аддукта, вычисленная по уравнению (1), равна $(6.1 \pm 0.2) \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}$, и сопоставима с соответствующей величиной для зонда на основе комплекса Eu(III)–доксациклин [17], что характеризует близкую степень связывания данных флуоресцентных зондов с молекулами белков.

Время жизни люминесценции комплекса Tb(III)–L в присутствии различных концентраций БСА остается неизменным (рис. 7). На основании этого можно сделать вывод о существенном вкладе статической составляющей в механизм тушения, которое происходит в результате образования в основном состоянии нефлуоресцирующего аддукта Tb(III)–L–белок.

Проверена возможность определения БСА по

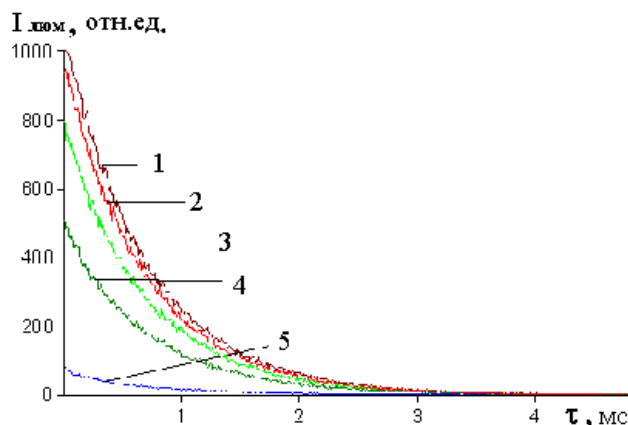


Рис. 7. Кривые затухания люминесценции комплекса Tb(III)–L в присутствии различных концентраций БСА, мкг/мл: 1 — 0 (681 мкс); 2 — 0.5 (694 мкс); 3 — 1.0 (684 мкс); 4 — 2.0 (696 мкс); 5 — 5.0 (671 мкс). $C_{\text{Tb}} = C_{\text{L}} = 1 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

тушению интенсивности люминесценции комплексного соединения Tb(III)–L.

При оптимальных условиях тушение $I_{\text{люм}}$ Tb(III) в изученном комплексе наблюдается в интервале концентраций БСА 0.1–40.0 мкг/мл. Предел обнаружения составляет 0.03 мкг/мл.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ. В мерные колбы объемом 10 мл вносили по 0.5, 2.0, 5.0 мл рабочего раствора БСА (100 мкг/мл) (5 параллельных измерений). В каждую колбу прибавляли по 1.0 мл рабочих растворов хлоридов калия, натрия, каль-

Результаты определения БСА методом введено–най- дено в модельных растворах ($P=0.95$, $n=5$)

Посторонние вещества*	БСА, мкг/мл		S_r
	Введено	Найдено	
Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ,	5.0	5.2 ± 0.3	0.048
глюкоза, L-	20.0	19.4 ± 0.5	0.022
аланин	50.0	50.2 ± 1.1	0.018

* $C_{\text{Me}}^{n+} = 1 \cdot 10^{-5}$, $C_{\text{глюкоза}} = 1 \cdot 10^{-5}$, $C_{\text{L-аланин}} = 5 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

ция и глюкозы ($1 \cdot 10^{-4}$ моль/л); по 0.5 мл рабочего раствора L-аланина ($1 \cdot 10^{-4}$ моль/л). Далее в каждую колбу добавляли по 1.0 мл $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л раствора хлорида тербия, 1.0 мл $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л раствора L, 0.4 мл 40 %-го раствора уротропина. Параллельно готовили раствор контрольной пробы, который содержит все компоненты, кроме белка. Растворы доводили до 10.0 мл водой и перемешивали. Через 5 мин измеряли $I_{\text{люм}}$ при $\lambda_{\text{эмис}} = 545$ нм ($\lambda_{\text{возб}} = 300$ нм).

Аналитические характеристики методики: интервал линейности 0.1–40.0 мкг/мл; уравнение в координатах Штерна–Фольмера $I_0/I = 1.12 + 0.054C + 0.004C^2$, где C — концентрация БСА, мкг/мл; коэффициент корреляции $R=0.9989$. Предел обнаружения (0.03 мкг/мл) рассчитывали по 3s-критерию ($n=5$). Результаты определения БСА в модельных растворах представлены в таблице.

Предлагаемая методика характеризуется удовлетворительными метрологическими характеристиками и простотой выполнения.

ВЫВОДЫ. Обнаружено тушение бычьим сывороточным альбумином люминесценции комплекса тербия (III) с 6-[(1-гидрокси-3-оксо-6,7-дигидро-3Н,5Н-пиридо[3,2,1-*ij*]хинолин-2-карбонил)-амино]-гексановой кислотой. Установлен смешанный механизм тушения с преобладанием статического в результате взаимодействия белка с лигандом и образования аддукта Tb(III)–L–БСА. Комплекс Tb(III)–L может быть использован в качестве флуоресцентного зонда для высокочувствительного определения БСА, а также для изучения связывания лекарственных препаратов с белками плазмы крови.

РЕЗЮМЕ. Методом флуоресценції досліджено взаємодію глобулярного білка бичачого сироваткового альбуміну (БСА) з новою водорозчинною комплексною

сполукою тербію з 6-[(1-гідрокси-3-оксо-6,7-дигідро-3Н, 5Н-піридо[3,2,1-*ij*]хінолін-2-карбоніл)-аміно]-гексановою кислотою (L). Виявлене гасіння 4f-люмінесценції комплексу в присутності БСА пояснене утворенням аддукту БСА—Tb(III)—L. В області низьких концентрацій БСА спостерігається статичне гасіння флуоресценції зонду з константою гасіння Штерна—Фольмера, яка дорівнює $(6.1 \pm 0.2) \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}$. Вказаний комплекс запропонований для визначення БСА в інтервалі 0.1—40.0 мкг/мл. Межа виявлення складає 0.03 мкг/мл.

SUMMARY. The interaction between bovine serum albumin (BSA) and the new water-soluble terbium complex with 6-[(1-hydroxy-3-oxo-6,7-dihydro-3H,5H-pyrido[3,2,1-*ij*]quinoline-2-carbonyl)-amino]-hexanoic acid (L) has been investigated by fluorescence method. 4f-Luminescence quenching of the complex in the presence of BSA has been explained by formation of BSA—Tb(III)—L adduct. Fluorescence static quenching of the probe has been observed in the range of low BSA concentrations with a Stern–Volmer quenching constant equal to $(6.1 \pm 0.2) \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}$. The complex has been offered for determination of BSA in the range of 0.1—40.0 µg/ml. The detection limit is 0.03 µg/ml.

1. Сорокина Д.А., Залевская И.Н. Структурно-функциональные свойства белков. -Киев: Виш. шк., 1990.
2. Peters T. // Adv. Protein Chem. -1985. -**37**. -P. 161—245.
3. Добрецов Г.Е. Флуоресцентные зонды в исследовании клеток, мембран и липопротеинов. -М.: Наука, 1989.
4. Альтишулер Б.Ю., Раков С.С., Ткачев Г.А. // Вопросы мед. химии. -2001. -**47**, № 4. -С. 426—438.
5. Загребельный С.Н., Пупкова В.И. Количественные методы определения белка. Обзорная информация ВНИИ СЭНТИ. -М., 1986.
6. Sun C., Yang J., Li L. et al. // J. Chromatography B. -2004. -**803**. -P. 173—190.
7. Ярмолюк С.М. // Біополімери і клітина. -2000. -**16**, № 3. -С. 236—238.
8. Tatars A.L., Fedyunayeva I.A., Dyubko T.S. et al.

- // Anal. Chim. Acta. -2006. -**570**, № 2. -P. 214—223.
9. Wang F., Yang J., Wu X. et al. // Talanta. -2005. -**67**. -P. 836—842.
10. Золін В.Ф., Коренева Л.Г. Редкоземельный зонд в химии и биологии. -М.: Наука, 1980.
11. Li A., Zhao H., Jin. L. // Luminescence. -2007. -**22**, № 1. -P. 9—14.
12. Courrol L.C., Monteiro A.M., Silva F.R.O. et al. // Optics Express. -2007. -**15**, № 11. - P. 7066—7074.
13. Wang Y.H., Feng L., Jiang C.Q. // Spectrochim. Acta, Pt A. -2005. -**61**. -P. 2909—2914.
14. Changying G., Xia W., Jinghe Y. et al. // J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry. -2006. -**181**. -P. 50—55.
15. Jia Zh., Yang J., Wu X. et al. // J. Luminescence. -2006. -**121**. -P. 535—543.
16. Tang J., Lian N. // Anal. Sci. -2009. -**25**. -P. 1237—1242.
17. Jiang C., Luo L. // Anal. Chim. Acta. -2004. -**506**. -P. 171—175.
18. Liu S., Yang J., Wu X. et al. // Luminescence. -2004. -**19**. -P. 352—357.
19. Jiang C., Luo L. // Anal. Lett. -2004. -**37**, № 6. -P. 1129—1137.
20. Wu X., Zheng J., Guo Ch. Y. et al. // J. Luminescence. -2007. -**126**. -P. 171—176.
21. Gao F., Luo F., Tang L. et al. // Ibid. -2008. -**128**. -P. 462—468.
22. Harri H., Lars D., Sari P. et al. // Anal. Chem. -2008. -**80**, № 24. -P. 9781—9786.
23. Sculimbrene B.R., Imperiali B. // J. Amer. Chem. Soc. -2006. -**128**, № 22. -P. 7346—7352.
24. Becker C., Clayton D., Shapovalov G. et al. // Bioconjugate Chem. -2004. -**15**, № 5. -P. 1118—1124.
25. Kutyrev A., Kappe T. // J. Heterocycl. Chem. -1997. -**34**, № 3. -P. 969—972.
26. Паркер С. Фотолуминесценция растворов. -М.: Мир, 1972.
27. Якубке Х.-Д., Ешкайт Х. Аминокислоты. Пептиды. Белки. -М.: Мир, 1985.
28. Lakowicz J.R. Principles of Fluorescence Spectroscopy, 2nd Ed., 1999.

Фізико-хімічний інститут ім. А.В. Богатського
НАН України, Одеса

Поступила 03.12.2010

В.А. Дорошук, М.С. Межуева, С.А. Лелюшок, С.А. Куличенко

АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИНКА И МАРГАНЦА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ МИЦЕЛЛЯРНО-ЭКСТРАКЦИОННЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ

Изучена мицеллярная экстракция цинка и марганца в присутствии сульфарсазена и катионных ПАВ фазами неионного ПАВ при температуре помутнения. Предложены условия атомно-абсорбционного определения ионов металлов в природных водах с предварительным мицеллярно-экстракционным концентрированием.

ВВЕДЕНИЕ. Цинк и марганец относятся к группе биометаллов с низким содержанием в объектах окружающей среды [1]. Физиологическое значение и биологическая роль марганца достаточно многообразны. Он стимулирует процессы роста, образования костной и нормального функционирования соединительной ткани [1]. Ионы цинка входят в состав более ста ферментов, обеспечивают стабильность биологических мембран и заживление ран [1]. Поэтому определение содержания таких металлов в природных водах является актуальной задачей аналитической и экологической химии. Определение цинка и марганца в таких объектах проводят с использованием предварительного концентрирования, как правило, методом экстракции органическими растворителями или с помощью сорбции на химически модифицированных кремнеземах [2, 3]. Однако сорбционно-фотометрические методики вследствие низкой селективности мало пригодны для определения металлов в природных водах. Недостатком экстракционного концентрирования является, в первую очередь, токсичность используемых растворителей и достаточно низкие коэффициенты концентрирования [3].

Экологически безопасной альтернативой классической экстракции органическими растворителями выступает интенсивно развивающийся метод мицеллярной экстракции микрокомпонентов фазами неионных поверхностно-активных веществ (НПАВ) при температуре помутнения [4–6]. Так, растворимость неионных ПАВ в воде обусловлена образованием системы водородных связей между атомами кислорода полиоксиэтиленовой цепи НПАВ и молекулами воды [7]. При нагревании растворов НПАВ выше некоторой температуры — температуры помутнения ($T_{\text{п}}$), такие водородные связи разрушаются, и происходит фазовое расслоение. В результате образуются две фа-

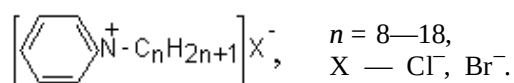
зы, одна из которых сформирована крупными гидратированными мицеллами НПАВ (мицеллярная фаза НПАВ), а вторая представляет собой водный раствор неионного ПАВ с концентрацией, близкой к критической концентрации мицеллообразования. В целях концентрирования используют мицеллярную фазу НПАВ. Мицеллярная экстракция фазами НПАВ обеспечивает более высокие коэффициенты абсолютного концентрирования при использовании небольших объемов пробы (10–100 мл), легко сочетается с основными физико-химическими методами определения, существенно повышает экобезопасность анализа, и, в ряде случаев, улучшает метрологические характеристики гибридных методик [8–10].

Цель работы — изучение возможности применения мицеллярной экстракции для совместного концентрирования цинка и марганца и разработка условий их атомно-абсорбционного определения в природных водах с предварительным мицеллярно-экстракционным концентрированием. В качестве реагента для мицеллярной экстракции цинка и марганца использовали сульфарсазен (СА). Выбор реагента был обусловлен его способностью к образованию устойчивых комплексных соединений с ионами Zn^{2+} и Mn^{2+} и возможностью модификации гидрофобности аналитических форм катионными ПАВ по незадействованным на комплексобразование сульфо- и арсоногруппам.

РЕАГЕНТЫ И АППАРАТУРА. В качестве неионного ПАВ использовали препарат Triton X-100 (фирма Merck) — 4-(1,1,3,3-тетраметилбутил)-фенил-полиэтиленгликоль ($4(\text{C}_8\text{H}_{17})\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10}\text{OH}$). Выбор Triton X-100 был обусловлен его способностью к быстрому формированию фаз при нагревании растворов, компактностью и приемлемой вязкостью формируемой мицеллярной фазы НПАВ. Растворы Triton X-100 готови-

ли растворением навески препарата в дистиллированной воде.

Растворы сульфарсазена (ч.д.а, РЕАХИМ) готовили растворением точной навески препарата в водных растворах НПАВ. Рабочие растворы цинка и марганца готовили согласно [11]. Использовали галогениды алкилпиридиниев с различной длиной углеводородного радикала (n) общей формулы:



В качестве катионных ПАВ также использовали галогениды алкиламмониев с $n = 6-16$.

Спектры поглощения растворов измеряли с помощью спектрофотометра СФ-46 и фотоколориметра КФК-3, кислотность растворов — рН-метром рН340 со стеклянным электродом ЭСЛ-43-07.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА. Водные растворы НПАВ ($V_0 = 10$ мл), содержащие необходимые компоненты, помещали в калиброванные мерные цилиндры, закрепляли в штативе и погружали в стеклянную водяную баню. Нагревание проводили со скоростью ≈ 1 °С/мин. Температуру растворов контролировали термометрами, погруженными в один из цилиндров и непосредственно в водяную баню. При достижении температуры помутнения наблюдали характерную опалесценцию растворов и выдерживали систему при этой температуре до полного расслоения фаз. Плотность мицеллярной фазы несколько выше плотности воды, и мицеллярная фаза НПАВ собиралась на дне цилиндра. Специфика препаратов серии Triton состоит в очень медленном растворении образовавшейся при температуре помутнения мицеллярной фазы и возврате системы к равновесному гомогенному состоянию. Поэтому после разделения фаз и охлаждения растворов до комнатной температуры водную фазу отделяли декантацией.

Распределение цинка и марганца контролировали с помощью атомно-абсорбционного спектрофотометра ААС 1N при 213.9 и 279.5 нм соответственно. Горючая смесь: ацетилен—воздух. На основе полученных данных рассчитывали степень извлечения (R) и коэффициенты распределения (D) цинка и марганца в системе вода—фаза Triton X-100.

Мицеллярно-экстракционному извлечению аналитов предшествует солюбилизация аналитической формы в мицеллярных растворах неионного ПАВ [12]. При этом протекающие солюби-

лизационные процессы могут изменять характеристики комплексообразования ионов металлов по сравнению с водными растворами. Поэтому в работе изучили комплексообразование цинка и марганца с сульфарсазеном и КПАВ в присутствии неионного ПАВ Triton X-100. Спектр светопоглощения комплекса Zn—СА в 1 %-м растворе НПАВ характеризуется максимумом при $\lambda = 490$ нм. Введение в исследованную систему бромида тетрадецилпиридиния (ТДПБ) приводит к смещению максимума поглощения трехкомпонентного комплекса в коротковолновую область на 10 нм. Образование комплексных соединений Zn—СА и Zn—СА—ТДПБ наблюдается при $\text{pH} > 7.5$. Спектры светопоглощения комплексных соединений Mn—СА

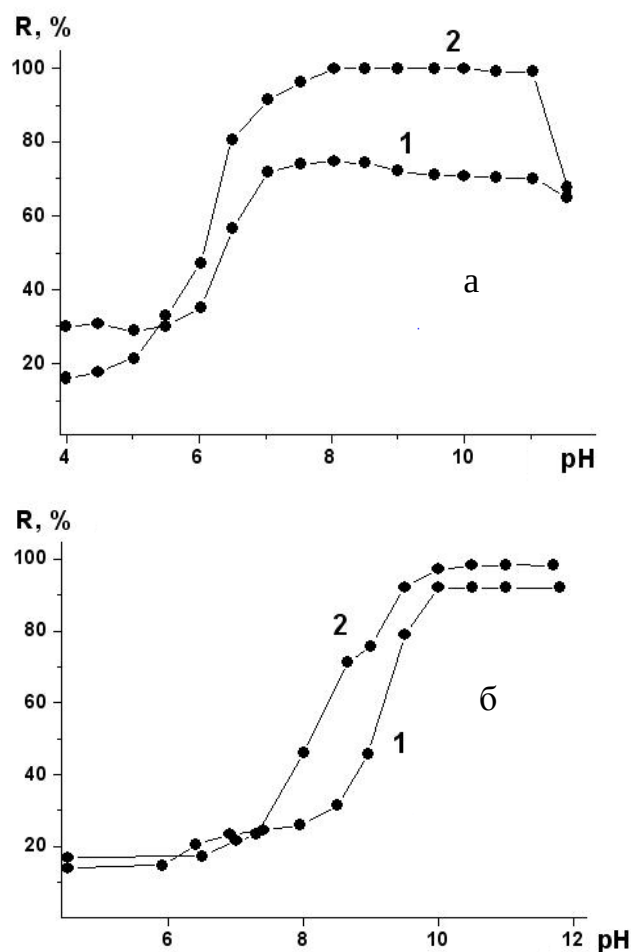


Рис. 1. Зависимость степени извлечения цинка (а) и марганца (б) в фазу Triton X-100 в двухкомпонентной системе М—СА (1) и трехкомпонентной системе М—СА—ТДПБ (2) от величины рН. $C_{\text{Zn}} = 1.95$, $C_{\text{Mn}} = 1.1$ мкг/мл, $C_{\text{СА}} = 6 \cdot 10^{-5}$, $C_{\text{ТДПБ}} = 9 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{НПАВ}} = 1$ %.

($\text{pH} > 7$) и Mn-CA-ТДПБ ($\text{pH} > 9$) в 1 %-м растворе Triton X-100 характеризуются максимумами при λ 500 и 510 нм соответственно. Методом сдвига равновесия установлено образование в 1 %-м растворе НПАВ комплексных соединений с соотношением $\text{M} : \text{CA} = 1:1$ и $\text{M} : \text{CA} : \text{ТДПБ} = 1:1:2$. При этом, координация катионов ТДПБ происходит по сульфо- и арсоногруппе сульфарсазена.

Установлено, что в присутствии сульфарсазена цинк и марганец извлекаются в мицеллярную фазу Triton X-100 на ≈ 70 и 90 % соответственно (рис. 1, кривые 1). Неполное извлечение ионов металлов из водных растворов индивидуальным реагентом объясняется гидрофильностью образующихся в системе комплексных соединений. Так, комплексы Zn-CA и Mn-CA в водно-мицеллярном растворе Triton X-100 находятся в анионных формах за счет диссоциации незадействованной в комплексообразовании сульфогруппы СА.

Удобным и эффективным приемом повышения гидрофобности комплексных соединений ионов металлов с органическими аналитическими реагентами является их модификация катионными ПАВ [12]. Так, введение в исследованные системы бромидов тетрадецилпиридиния способствует количественному ($R > 99\%$) извлечению цинка и марганца в мицеллярную фазу Triton X-100. При этом ионы цинка и марганца извлекаются в мицеллярную фазу в интервале pH 8—11 и 9.5—12 соответственно. Таким образом, образование электронейтральных гидрофобных трехкомпонентных комплексов приводит к полному извлечению ионов металлов в мицеллярную фазу.

Зависимости степени извлечения цинка и марганца в присутствии СА в фазу Triton X-100 от концентрации ТДПБ имеют вид кривых насыщения с выходом на плато при $C_{\text{ТДПБ}} = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л (рис. 2). Полученные результаты позволяют создать условия для совместного мицеллярно-экстракционного концентрирования цинка и марганца в фазу НПАВ.

Изучение влияния длины углеводородного радикала (n) катионных ПАВ галогенидов алкиламмониев и алкилпиридиниев на мицеллярную экстракцию цинка и марганца с СА позволило проследить влияние общей гидрофобности трехкомпонентного комплекса на его распределение в системе вода—фаза НПАВ. Увеличение длины углеводородного радикала КПАВ монотонно повышает степень извлечения цинка в мицеллярную фазу с дальнейшим выходом зависимостей $R = f(n)$ на пла-

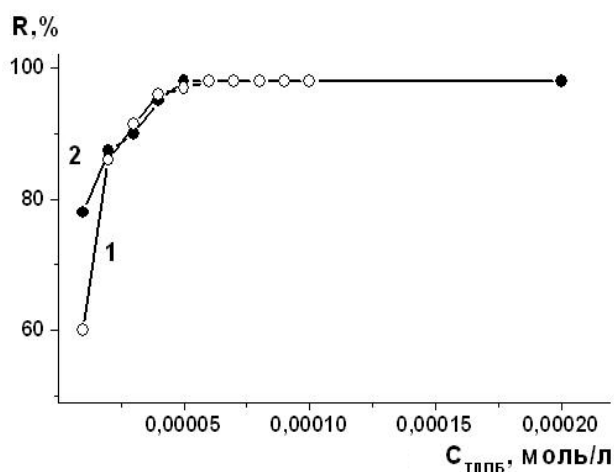


Рис. 2. Зависимость степени извлечения цинка (1) и марганца (2) в присутствии СА в фазу Triton X-100 от концентрации ТДПБ. $C_{\text{Zn}} = 1.95$, $C_{\text{Mn}} = 1.1$ мкг/мл, $C_{\text{СА}} = 6 \cdot 10^{-5}$ моль/л, pH 10, $C_{\text{НПАВ}} = 1\%$.

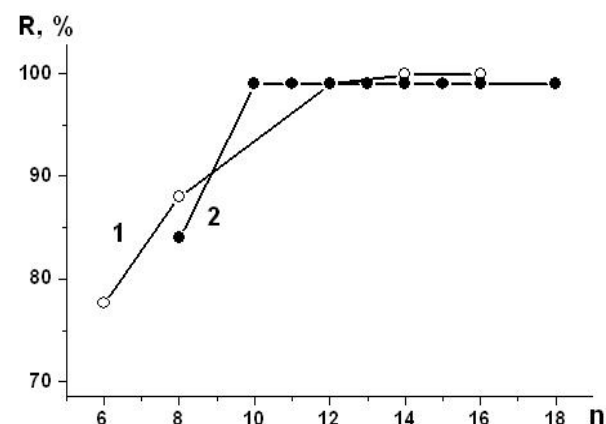


Рис. 3. Зависимость степени извлечения цинка в присутствии СА в фазу Triton X-100 от длины углеводородного радикала катионов алкиламмония (1) и алкилпиридиния (2). $C_{\text{Zn}} = 1.95$ мкг/мл, $C_{\text{СА}} = 6 \cdot 10^{-5}$, $C_{\text{КПАВ}} = 9 \cdot 10^{-5}$ моль/л, pH 10, $C_{\text{НПАВ}} = 1\%$.

то (рис. 3). При использовании для модификации комплекса солей алкиламмония полное мицеллярно-экстракционное извлечение цинка в фазу НПАВ наблюдается при $n \geq 12$. Галогениды алкилпиридиния обеспечивают количественное извлечение металла уже при $n \geq 10$. Аналогичные результаты были получены и при мицеллярной экстракции марганца. Следует отметить, что в литературе не удалось найти данных о различном влиянии катионов алкиламмония и алкилпиридиния на условия образования, состав и свойства трехкомпонентных комплексов металл—реагент—катионное ПАВ. С

Результаты определения цинка и марганца в природных водах по предложенной методике ($P=0.95$, $n=4$)

Объект (место отбора пробы, май 2009 г.)	Марганец				Цинк			
	Найдено, мкг/л	S_r	Найдено согласно [13], мкг/л	S_r	Найдено, мкг/л	S_r	Найдено согласно [13], мкг/л	S_r
р. Десна (с. Осещино)	71 ± 3	0.03	68 ± 4	0.04	31 ± 3	0.07	34 ± 5	0.10
Киевское водохранилище	26 ± 3	0.06	29 ± 4	0.08	45 ± 4	0.05	43 ± 4	0.06
Озеро (с. Малютянка)	91 ± 3	0.02	88 ± 4	0.05	13 ± 2	0.08	10 ± 4	0.10
р. Йохаган-Су (с. Соколиное, АР Крым)	15 ± 3	0.07	14 ± 3	0.09	88 ± 2	0.02	92 ± 4	0.03

нашей точки зрения дифференциальное влияние катионов алкиламмония и алкилпиридиния с одинаковой длиной углеводородного радикала на мицеллярно-экстракционное извлечение ионов металлов можно объяснить большей гидрофобностью именно алкилпиридиниев. Таким образом, при использовании для мицеллярной экстракции в качестве аналитической формы трехкомпонентных комплексов металл—реагент—катионное ПАВ предпочтительным представляется применение галогенидов алкилпиридиниев.

С учетом полученных данных разработаны условия атомно-абсорбционного определения цинка и марганца в природных водах с предварительным мицеллярно-экстракционным концентрированием в фазу НПАВ.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ. Пробу воды объемом 100 мл подкисляли азотной кислотой до pH 1–2 и обрабатывали ультразвуком в течение 5 мин. В подготовленной воде растворяли 0.5 г препарата Triton X-100, 0.055 г сульфарсазена и 0.01 г бромида тетрадецилпиридиния. С помощью раствора гидроксида калия устанавливали pH раствора 10.0. Нагревали раствор на водяной бане до температуры помутнения ($\approx 68^\circ\text{C}$) и выдерживали при этой температуре на протяжении 30 мин до полного расслоения фаз. После охлаждения водную фазу отделяли декантацией, а образовавшуюся мицеллярную фазу разбавляли дистиллированной водой до 5 мл и проводили атомно-абсорбционное определение цинка и марганца. Содержание металлов в пробе находили по градуировочному графику.

Методика была проверена методом “введено—найденно” и апробирована при определении цинка и марганца в природных водах (таблица). Правильность полученных результатов контролировали согласно [13] с использованием для концентриро-

вания упаривание пробы. Полученные данные свидетельствуют об удовлетворительной правильности и воспроизводимости результатов определения металлов в предложенных условиях. С учетом концентрирования нижний предел определения цинка и марганца (3σ) по разработанной методике составляет 5 и 10 мкг/л соответственно (пламя — смесь ацетилена и воздуха). Методика обеспечивает 20-кратное концентрирование ионов металлов при использовании для анализа 100 мл воды.

Таким образом, в работе изучена мицеллярная экстракция цинка и марганца фазами неионного поверхностно-активного вещества Triton X100 в присутствии сульфарсазена и катионных ПАВ. Показано, что полное совместное извлечение металлов в виде трехкомпонентных комплексных соединений металл—сульфарсазен—бромид тетрадецилпиридиния в мицеллярную фазу наблюдается в интервале pH 9.5–11. Предложена методика атомно-абсорбционного определения металлов в водах с предварительным мицеллярно-экстракционным концентрированием при температуре помутнения. Методика апробирована при определении содержания цинка и марганца в природных водах.

РЕЗЮМЕ. Вивчено міцелярну екстракцію цинку і маргану у присутності сульфарсазена та катіонних ПАВ фазами неіонної ПАВ при температурі помутнення. Запропоновано умови атомно-абсорбційного визначення іонів металів у природних водах з попереднім міцелярно-екстракційним концентруванням.

SUMMARY. The cloud point extraction of zinc and manganese by phases of non-ionic surfactant Triton X-100 in the presence of sulpharsazene and cationic surfactants was studied. The procedure of atomic absorption determination of metals in natural waters after cloud point preconcentrating was elaborated.

-
1. Крамаренко В.Ф. Токсикологическая химия. –Киев: Высш. шк., 1989.
 2. Matsuoka S., Yoshimura K. // Anal. Chim. Acta. -2010. -**664**, № 1. -Р. 1—18.
 3. Кузьмин Н.М., Золотов Ю.А. Концентрирование следов элементов. -М.: Наука, 1998.
 4. Hinze W.L., Pramauro E. // CRC Crit. Rev. Anal. Chem. -1993. -**24**, № 2. -Р. 133—177.
 5. Garrido M., Di Nesio M.S., Lista A.G. et al. // Anal. Chim. Acta. -2004. -**502**, № 2. -Р. 173—177.
 6. Kulichenko S.A., Doroschuk V.O., Lelyushok S.O. // Talanta. -2003. -**59**, № 4. -Р. 767—773.
 7. Поверхностно-активные вещества и композиции. Справочник / Под ред. М.Ю. Плетнева. -М.: ООО Фирма Клавель, 2002.
 8. Kulichenko S.A., Doroschuk V.O., Gonta N.A. // Chemical Papers. -2010. -**64**, № 1. -Р. 91—97.
 9. Куцевская Н.Ф., Горбачевский А.Н., Дорошук В.А., Куличенко С.А. // Химия и технол. воды. -2008. -**30**, № 5. -С. 521—543.
 10. Doroschuk V.O., Kulichenko S.A., Lelyushok S.O. // J. Colloid Interf. Sci. -2005. -**291**, № 1. -Р. 251—255.
 11. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. -М.: Изд-во АН СССР, 1964.
 12. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества. -М.: Наука, 1991.
 13. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. -М.: Химия, 1984.

Киевский национальный университет
им. Тараса Шевченко

Поступила 08.02.2011

УДК 541.789.6+547.321

**Л.М. Ягупольский, О.И. Чернега, А.Б. Рябицкий, А.А. Герасёв,
А.Д. Качковский, Ю.Л. Ягупольский**

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ КАРБО- И ДИКАРБО- ТИАЦИАНИНОВ С ПОЛНОСТЬЮ ФТОРИРОВАННОЙ ПОЛИМЕТИНОВОЙ ЦЕПЬЮ

Проведено комплексное — спектральное и квантово-химическое — исследование влияния атомов фтора в полиметиновой цепи на электронное строение и спектральные свойства карбо- и дикарботиацианинов. Установлено, что фторирование хромофора практически не влияет на длины С—С-связей, однако значительно уменьшает электронную плотность на углеродных атомах основного хромофора вследствие сильной поляризации связей С—F, а также приводит к смещению вниз энергетической щели. Анализ спектров поглощения и данных расчетов молекул красителей с полностью фторированной полиметиновой цепью показал, что длинноволновая полоса, отвечающая первому электронному переходу, и полоса анизотропии, соответствующая второму переходу, претерпевают bathochromic сдвиг. Спектральный эффект увеличивается при удлинении хромофора — при переходе от карбоцианинов к дикарботиацианинам.

ВВЕДЕНИЕ. Цианиновые красители известны уже больше столетия, однако их исследование неизменно продолжается из-за постоянно расширяющейся области применения [1—3]. Кроме традиционного использования цианинов, как и других типов полиметиновых красителей, в качестве сенсibilizаторов, флуоресцентных сенсоров и меток [1, 4], в последнее время они находят применение в нелинейной оптике, базирующейся на переходах в высшие возбужденные состояния [1, 3]. Это стимулирует дальнейшее расширение исследований этого типа линейных сопряженных соединений как спектральными, так и квантово-химическими методами. В типичных спектрах поглощения цианиновых красителей наблюдается высокоинтенсивная (с экстинкцией до $250000\text{—}300000\text{ M}^{-1}$) и сравнительно узкая (30—50 нм) полоса, соответствующая переходу $S_0 \rightarrow S_1$, которая может смещаться от УФ до ближней ИК-области при последовательном удлинении полиметиновой цепи и/или введении концевых групп, содержащих собственную разветвленную π -систему. Поглощения в высшие состояния $S_0 \rightarrow S_n$, как правило, менее интенсивны в обычном одноэлектронном поглощении, хотя могут оказаться интенсивными в спектрах двухфотонного поглощения или поглощения из возбужденного состояния [6—8]. Иной путь влияния на спектры одно- и двухфотонного поглощения и другие свойства полиметиновых красителей заключается в модификации строения по-

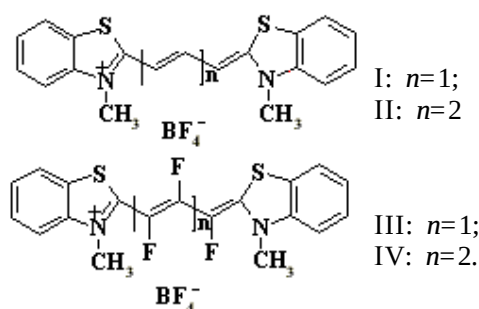
лиметиновой цепи — циклизация ее части, введение мостиковых группировок.

В ряду вариаций изменения структуры полиметиновой цепи особое место занимают исследования влияния атомов фтора на спектральные свойства красителей. В ряде работ [9, 10], посвященных спектральным исследованиям фторзамещенных в цепи цианиновых красителей, было показано, что атом фтора, несмотря на его высокую электроотрицательность, проявляет себя как сильный электронодонорный заместитель и сдвигает максимум полосы поглощения согласно правилу Ферстера–Дьюара–Нотта [11—13]: в длинноволновую область — в нечетных положениях цепи и в коротковолновую область — в четных положениях. Влияние нескольких атомов фтора, одновременно введенных в хромофор ряда карбоцианинов, а также в хромофор тиадикарботиацианинов, было детально исследовано с помощью расчетов методом ППП [14], и показано хорошее соответствие рассчитанных длин волн первого электронного перехода с положением максимума длинноволновой полосы в спектрах поглощения этих красителей. В то же время дифторвиниленовый сдвиг при переходе от карбоцианина к дикарботиацианину с полностью фторированными полиметиновыми цепями был оценен ранее, на основании расчетных данных, и подтвержден только в 2010 г. [15, 16]. Следует подчеркнуть, что влияние атомов фтора в цепи на высшие электронные переходы ранее исследовано не было.

© Л.М.Ягупольский, О.И.Чернега, А.Б.Рябицкий, А.А.Герасёв, А.Д.Качковский, Ю.Л.Ягупольский, 2011

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. В развитие исследований фторированных цианиновых красителей настоящая работа посвящена анализу влияния атомов фтора в цепи сопряжения на электронное строение тиакарбо- и тиадикарбоцианинов, равновесную молекулярную геометрию, а также на электронные переходы как в первое, так и последующие возбужденные состояния.

В качестве объектов были выбраны карбо- и дикарботиацанины I, II и их соответствующие аналоги III, IV с полностью фторированной полиметиновой цепью:



Синтез красителей III, IV описан ранее [16]. В качестве противоиона использован анион BF_4^- .

Спектры поглощения, флуоресценции и анизотропии возбуждения флуоресценции были измерены на спектрофлуориметре CM 2203 (Солар, Беларусь) в этиленгликоле при концентрациях порядка $5 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Анизотропия возбуждения флуоресценции измерялась на длине волны излучения около максимума флуоресценции при фиксированной поляризации и рассчитывалась по формуле:

$$r(\lambda) = \frac{I_{\parallel}(\lambda) - G \cdot I_{\perp}(\lambda)}{I_{\parallel}(\lambda) + G \cdot 2I_{\perp}(\lambda)},$$

где интенсивность флуоресценции записывалась как функция длины волны возбуждения при параллельной ($I_{\parallel}(\lambda)$) и при перпендикулярной ($I_{\perp}(\lambda)$) поляризации возбуждения по отношению к поляризации испускания. G -фактор выражает отношение чувствительности детектирующей системы к перпендикулярно и параллельно поляризованному свету.

Спектры ^{13}C ЯМР были измерены на спектрометре Varian GEMINI 2000 с частотой на ядрах ^{13}C 100.61 МГц, ширина спектрального окна составляла 30000 Гц, количество точек 128000. Тетраметилсилан был использован в качестве внутреннего стандарта. Квантово-химические расчеты были произведены с помощью программных пакетов GAUSSIAN03 [17] и HyperChem [18]. Оптимизация молекулярной геометрии, распределение зарядовой плотности, энергии уровней были определены с применением метода B3LYP и базисного набора 6-31G(d,p), электронные переходы — полуэмпирическим методом AM1.

Оптимизированные длины углерод–углеродных связей в полиметиновой цепи всех четырех красителей приведены на рис. 1, а, б.

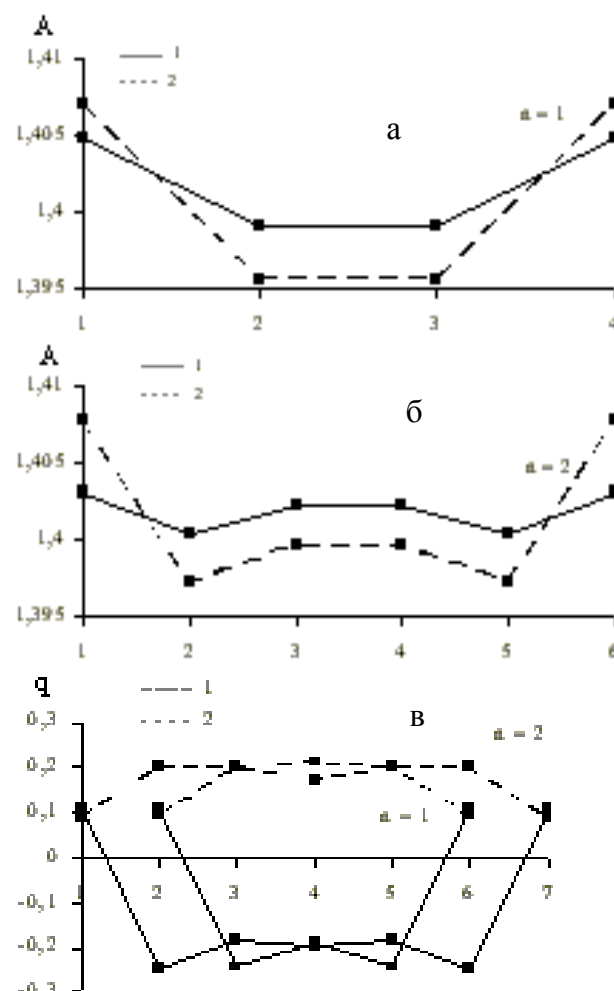


Рис. 1. Длины связей карботиацанинов (а), дикарботиацанинов (б) и заряды (в) на атомах углерода в хромофоре красителей I, II (1) и III, IV (2).

Как видно, расчеты незамещенных карбоцианинов I и II дают типичное для полиметиновых красителей выравнивание длин связей, причем при удлинении хромофора степень выравнивания увеличивается. При переходе к красителям с полностью фторированной полиметиновой цепью выравнивание связей качественно сохраняется, однако дли-

ны центральных связей несколько уменьшаются (на величину около $0.01 \text{ \AA}$), в то время как длины крайних связей приблизительно на такую же величину возрастают — как в карбоцианинах, так и в дикарбоцианинах. Согласно расчетам, длины связи C–C лежат в пределах $1.375\text{—}1.395 \text{ \AA}$. Столь небольшое влияние атомов фтора на длины C–C связей, например, при переходе от тиакарбоцианина I к его трифторпроизводному III, полученное при оптимизации молекулярной геометрии, было ранее подтверждено экспериментально — с помощью рентгеноструктурного анализа [15]. Так, длины связей в цепи соединения III равны: $1.399, 1.384, 1.378, 1.411 \text{ \AA}$ и практически близки к таковым в красителе I с незамещенной цепью: $1.391, 1.383, 1.384, 1.393 \text{ \AA}$. Следует отметить, что практически к такому же выравниванию длин связей в полиметиновой цепи приводит оптимизация молекулярной геометрии и полуэмпирическим методом AM1 и неэмпирическим методом.

В отличие от молекулярной геометрии зарядовое распределение в хромофоре на атомах углерода полиметиновой цепи оказывается более чувствительным к введению сильно электроотрицательных атомов фтора. Как известно [6—8], величина электронной плотности на соседних атомах углерода в полиметиновой цепи цианиновых красителей значительно чередуется — характерное свойство этого типа линейных сопряженных соединений, принципиально отличающее их от другого типа сопряженных систем — полиенов, с выровненным распределением электронной плотности на атомах. На рис. 1, в представлены вычисленные заряды на атомах полиметинового хромофора (атомов в открытой цепи и атомов углерода бензтиазольных концевых остатков, связанных с цепью) исследуемых красителей I—IV. Видно, что расчеты предсказывают значительную степень чередования зарядов, как в хромофоре незамещенных цианинов I, II, так и их фторированных аналогов. Хотя все же в тиакарбоцианине распределение электронной плотности выравнивается, однако удлинение хромофора (переход к красителю IV) ведет к увеличению амплитуды чередования зарядов на соседних атомах, так что она практически достигает тех же величин, что и в незамещенном дикарбоцианине II. Но главное отличие в зарядовом распределении между фторзамещенными и нефторированными цианиновыми красителями, соответственно — III, IV и I, II — заключается, прежде всего, в самой величине зарядов на атомах. Силь-

ная поляризация связей C–F ведет к значительному уменьшению электронной плотности на атомах углерода, связанных с электроотрицательными атомами фтора, в отличие от атомов, входящих в концевые гетероциклы, на которых величины зарядов, как видно из рис. 1, в, практически не меняются при переходе к цианинам с полностью фторированной полиметиновой цепью.

Значительное перераспределение зарядовой плотности на атомах углерода в открытой полиметиновой цепи в триметинцианине при введении атомов фтора подтверждается экспериментально с помощью спектроскопии ^{13}C ЯМР. Вследствие значительного электроакцепторного влияния атомов фтора положения углеродных химических сдвигов смещены в слабое поле, как показано на рис. 2. Для атомов во втором положении полиметиновой цепи разность химических сдвигов ^{13}C составляет более 30 м.д.

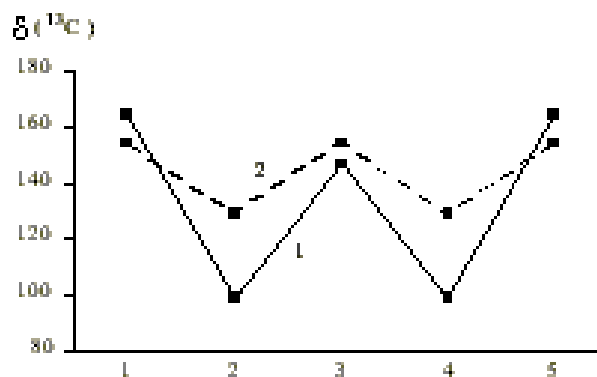


Рис. 2. Химические сдвиги $\delta(^{13}\text{C})$ атомов углерода полиметиновой цепи соединений I (1) и II (2).

Сигналы узловых атомов углерода в незамещенных цианинах обычно имеют значения химического сдвига более 160 м.д., находясь, таким образом, в самом слабом поле вследствие сильного акцепторного влияния атомов азота. В случае фторированного триметинового красителя сдвиги узловых углеродов, в отличие от сдвигов фторзамещенных атомов углерода, смещаются в сильное поле почти на 10 м.д. Такое явление также связано с перераспределением электронной плотности и изменением альтернирования химических сдвигов из-за электроакцепторных свойств атомов фтора.

Столь значительная поляризация связей C–F и обеднение электронами хромофора в красителях, содержащих фторированную полиметиновую цепь, должно сказываться также на положении π -элек-

тронных уровней. На рис. 3 представлены вычисленные энергии и форма граничных и близких к ним молекулярных орбиталей, переходы между которыми ответственны за поглощение в ультрафиолетовой и видимой области спектра. Непеде-

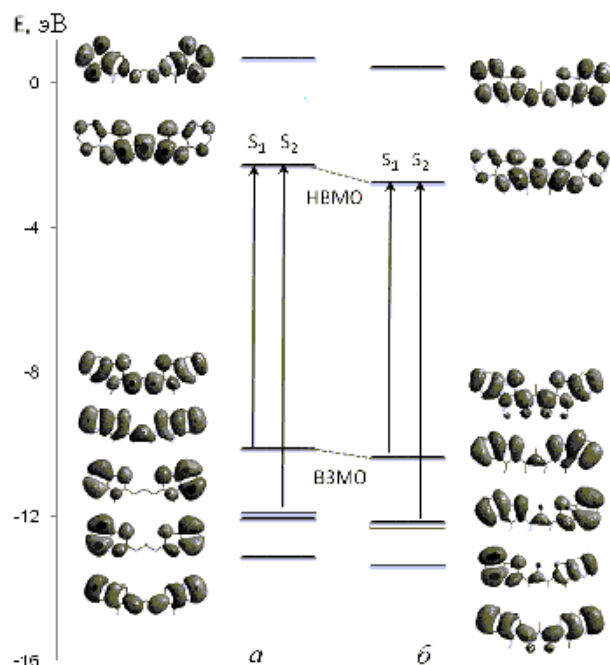


Рис. 3. Молекулярные орбитали и электронные переходы в красителях I (а) и III (б).

ленные электронные пары (НЭП) атомов фтора должны участвовать только в заполненных π -орбиталях, причем степень сопряжения зависит от расстояния между уровнем НЭП и уровнями основного хромофора. Как видно из рис. 3, б, участие атомов фтора в α - и α' -положениях цепи в делокализации антисимметричной верхней занятой МО (ВЗМО) карбоцианина III сравнительно невелико; атом фтора в мезо-положении участия в сопряжении не принимает из-за узла ВЗМО на центральном атоме углерода. Атомы фтора в этих же положениях дают вклад также в антисимметричную делокализованную ВЗМО-4. Из сравнения МО красителей I и III видно, что НЭП атома фтора в мезо-положении участвует только в орбиталях ВЗМО-2 и ВЗМО-3, которые в незамещенном цианине I образуют локальные орбитали, тем самым, благоприятствуя делокализации этих МО на полиметиновую цепь вследствие значительной поляризации связи C-F. По-видимому, эта же поляризация приводит к тому, что атом фтора при-

нимает участие в делокализации вакантной орбитали — симметричной нижней вакантной МО (НВМО), хотя коэффициент вклада, как можно видеть из рис. 3, б, незначителен.

Сравнение рис. 3, а и б показывает, что дефицит электронной плотности на атомах углерода в цепи у красителей с полностью фторированной цепью обуславливает смещение энергетической щели вниз: нижний вакантный уровень смещается на 0.46 эВ; верхний занятый — на 0.23 эВ. Смещение претерпевают даже уровни, соответствующие локальным МО (ВЗМО-2 и ВЗМО-3), — на 0.27 эВ.

Точно такое же изменение вида МО и положения уровней происходит и в красителях с более длинной цепью. НЭП атомов фтора в α -, α' - и γ -положениях дикарбоцианина IV участвуют в симметричной ВЗМО, а НЭП атомов фтора в β - и β' -положениях — в антисимметричных НВМО и ВЗМО-1. Удлинение хромофора при переходе от карбоцианинов к дикарбоцианинам и, соответственно, увеличение общего числа атомов фтора в хромофоре сопровождается также увеличением смещения энергетической щели, причем нижний вакантный уровень смещается вниз на 0.59 эВ; верхний занятый — на 0.43 эВ. Неодинаковое смещение граничных уровней ведет к изменению величины энергетической щели при введении заместителей в полиметиновую цепь. Общий эффект трех атомов фтора в карбоцианине III — уменьшение щели на 0.13 эВ; эффект пяти атомов фтора в дикарбоцианине IV — на 0.16 эВ.

Чувствительность величины энергетической щели и положений отдельных вакантных и заполненных уровней к введению заместителей в полиметиновую цепь экспериментально должна проявляться в изменении положения длинноволновой полосы поглощения, а также изменении энергий высших переходов. При этом необходимо принимать во внимание также изменение формы МО (их локализации, определяемой коэффициентами соответствующих орбиталей), ведущей к изменению кулоновского и резонансного взаимодействия между орбиталями, участвующими в электронном переходе, то есть изменению интегралов J_{ij} и K_{ij} в формуле (1) для вычисления энергий переходов между i -ой и j -ой МО; а также изменение вклада возбужденных конфигураций $|\Phi_{i \rightarrow j}\rangle$ при разложении функции возбужденного состояния $|S_p\rangle$ (2) в методе конфигурационного взаимодействия:

$$\Delta E_{i \rightarrow j} = \epsilon_j - \epsilon_i + 2K_{ij} - J_{ij}; \quad (1)$$

$$|S_p\rangle = \sum T_{p,i \rightarrow j} |\Phi_{i \rightarrow j}\rangle, \quad (2)$$

где $T_{p,i \rightarrow j}$ — коэффициенты разложения.

Рассчитанные характеристики нескольких нижних электронных переходов, полученные методом AM1 (с использованием 20 однократно возбужденных МО), приведены в таблице. Там же представлены спектральные данные.

Вычисленные и экспериментальные длины волн (λ), силы осцилляторов (f) электронных переходов соединений I—IV

Соединение	Переход	AM1				Эксперимент		
		λ , нм	f	V , нм	$\Delta\lambda$, нм	λ , нм	V , нм	$\Delta\lambda$, нм
I	$S_0 \rightarrow S_1$	557	1.122			555		
	$S_0 \rightarrow S_2$	307	0.322			340		
II	$S_0 \rightarrow S_1$	645	1.545	88		658	103	
	$S_0 \rightarrow S_2$	345	0.105	38		380	40	
III	$S_0 \rightarrow S_1$	630	1.038		73	578		23
	$S_0 \rightarrow S_2$	328	0.100		21	350		10
IV	$S_0 \rightarrow S_1$	726	1.357	96	81	692	114	34
	$S_0 \rightarrow S_2$	372	0.194	44	27	395	45	15

Примечание. $V = \lambda(n=2) - \lambda(n=1)$ — виниловый сдвиг; $\Delta\lambda = \lambda(\text{III}) - \lambda(\text{I})$ и $\Delta\lambda = \lambda(\text{IV}) - \lambda(\text{II})$ — эффект введения атомов фтора.

Вид спектральных полос представлен на рис. 4. Максимумы длинноволновой полосы однофотонного спектра поглощения соответствуют первому электронному переходу $S_0 \rightarrow S_1$. Расчеты предсказывают сравнительно небольшую силу осцил-

лятора f_2 для второго перехода $S_0 \rightarrow S_2$. Поэтому в однофотонном спектре, как видно из рис. 4, он не проявляется из-за низкой интенсивности. Однако его удается зарегистрировать с помощью спектров анизотропии возбуждения флуоресценции либо из спектров двухфотонного поглощения [19]. Спектры анизотропии фторированных красителей III, IV (равно как и спектры флуоресценции) представлены на рис. 4, а положения минимумов, соответствующие перпендикулярным переходам $S_0 \rightarrow S_2$, приведены в таблице; там же даны положения первых минимумов анизотропии возбуждения флуоресценции незамещенных в цепи цианинов I и II [3].

Как видно из рис. 4, для обоих красителей сохраняется закон симметрии спектров флуоресценции и поглощения, что свидетельствует о стабильности возбужденных состояний.

Сравнение вычисленных и экспериментальных данных из таблицы показывает, что расчеты незамещенных красителей недооценивают длину волны второго перехода, а также величину винилового сдвига длинноволновой полосы — смещения максимума при удлинении полиметиновой цепи на одну виниловую группу. В результате квантово-химические расчеты переоценивают эффекты влияния атомов фтора на электронные переходы. Тем не менее они корректно предсказывают природу первых двух переходов и, тем самым, позволяют надежно интерпретировать спектры поглощения и анизотропии возбуждения флуоресценции: приведенные в таблице экспериментальные данные соответствуют переходам $S_0 \rightarrow S_1$ и $S_0 \rightarrow S_2$.

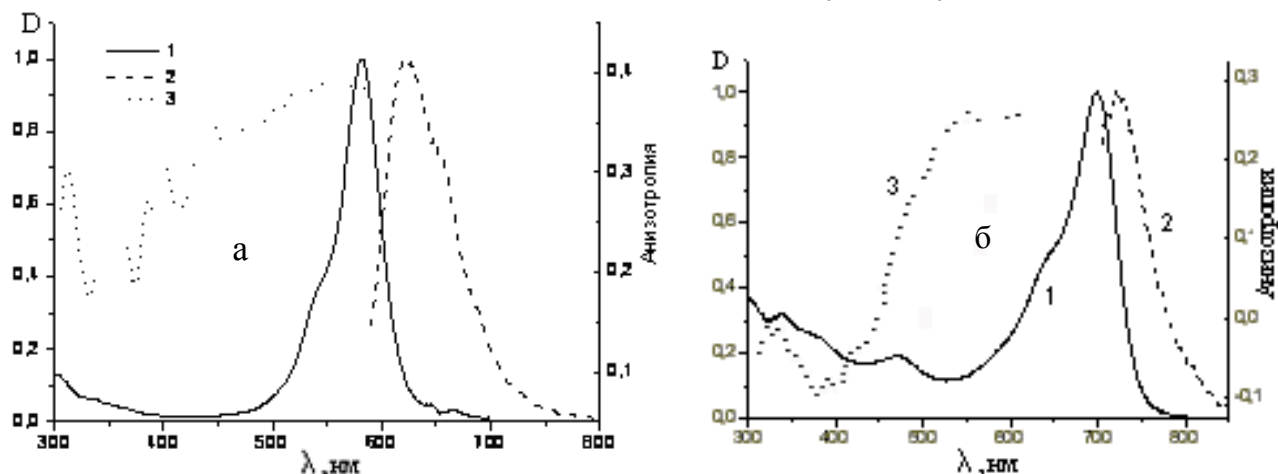


Рис. 4. Нормализованные спектры поглощения (1), флуоресценции (2) и анизотропии возбуждения флуоресценции (3) красителей III (а) и IV (б).

ВЫВОДЫ. На основе спектральных данных, а также результатов квантово-химических расчетов можно заключить следующее. Переход к полнотью фторированной полиметиновой цепочке в тиацианиновых красителях сопровождается батохромными сдвигами как первого перехода (длинноволновой полосы поглощения), так и второго перехода (минимума кривой анизотропии возбуждения флуоресценции); причем спектральный эффект увеличивается при удлинении хромофора от карбоцианинов I, III (23 и 10 нм) к соответствующим дикарбоцианинам II, IV (34 и 15 нм). Введение атомов фтора ведет к увеличению винилового сдвига от 103 к 114 нм для первого электронного перехода и от 40 до 45 нм для второго.

Кроме того, в красителях III, IV с фторированной цепью увеличивается расстояние между положениями максимума длинноволновой полосы поглощения и минимума в спектре анизотропии: $\Delta\lambda_{1,2} = \lambda_1 - \lambda_2$. Как известно, в типичных цианиновых красителях первые два электронных перехода являются расщепленными донорными переходами с донорного азотсодержащего концевой гетероцикла, образующего расщепленные ВЗМО и ВЗМО-1, на нижний вакантный уровень акцепторной полиметиновой цепи. Величина расщепления зависит от величины взаимодействия исходных донорных орбиталей [3]. Из таблицы следует, что величина $\Delta\lambda_{1,2}$ увеличивается при переходе от карбоцианинов к дикарбоцианинам: от 215 до 278 нм для пары винилов I, II и от 228 до 297 нм для пары винилов III, IV (экспериментальные данные). С другой стороны, для пары красителей с одинаковой длиной цепи величина расщепления $\Delta\lambda_{1,2}$ выше для цианинов с фторированной цепью. Можно предположить, что такой эффект обусловлен оттяжкой электронной плотности на атомы фтора, а вследствие этого — с донорных групп на цепочку, так что растет вклад атомов цепочки в квазидонорные МО и тем самым увеличивает их взаимодействие и, соответственно, расщепление как ВЗМО и ВЗМО-1, так и переходов с них на НВМО.

Таким образом, фторирование полиметиновой цепи практически не влияет на длины C—C связей, однако сильно уменьшает электронную плотность на атомах основного хромофора вследствие сильной поляризации связей C—F; в спектрах поглощения длинноволновая полоса, отвечающая первому электронному переходу, и полоса анизотропии, соответствующая второму переходу, пре-

терпевают батохромный сдвиг, причем спектральный эффект увеличивается при удлинении хромофора — при переходе от карбоцианинов к дикарбоцианинам.

РЕЗЮМЕ. Проведено комплексні — спектральні та квантово-хімічні — дослідження впливу атомів фтору в поліметиновому ланцюзі на електронну будову та спектральні властивості карбо- і дикарботіацианінів. Встановлено, що фторування хромофору практично не впливає на довжини C—C зв'язків, однак сильно зменшує електронну густину на атомах основного хромофору внаслідок сильної поляризації зв'язків C—F, а також приводить до зміщення вниз енергетичної щільності. Аналіз спектрів поглинання і даних розрахунків молекул барвників з повністю фторованим поліметиновим ланцюгом показав, що для довгохвильового максимуму поглинання, який відповідає першому електронному переходу, та смуги анізотропії, що відповідає другому переходу, спостерігається батохромний зсув. Спектральний ефект збільшується при подовженні хромофору — при переході від карботіацианінів до дикарботіацианінів.

SUMMARY. An integrated spectral and quantum-chemical study of the influence of fluorine atoms in polymethine chain on the electronic structure and spectral properties of carbo- and dicarbothiacyanine has been carried out. It has been found that fluorination of chromophore does not affect to the length of C—C bonds virtually, however it greatly decreases the electronic density on the atoms of the main chromophore owing to the strong polarization of C—F bonds and also leads to the downward bias of the energy gap. Analysis of absorption spectra and calculation data for dyes molecules with completely fluorinated polymethine chain have shown that long-wave band of the first electron transition and anisotropy band of the second transition undergo a bathochrome shift. It has been found that spectral effect increases upon transition from the carbothiacyanine to dicarbothiacyanine.

1. Mishra A., Behera R.K., Behera P.K. et al. // Chem. Rev. -2000. -**100**, № 6. -P. 1973—2011.
2. Кулинич А.В., Ищенко А.А. // Успехи химии. -2009. -**78**, № 2. -С. 151—175.
3. Przhonska O.V., Webster S., Padilha L.A. et al. // Advanced Fluorescence Reporters in Chemistry and Biology I, Springer Ser. Fluorescence. -Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 2010. -P. 105—148.
4. James T.H. The Theory of the Photographic Process (The 4th Ed.). -New York: Mac Millan, 1977.
5. Tyutyulkov N., Fabian J., Mehlhorn A. et al. Polymethine Dyes. Structure and Properties. -Sofia: St. Kliment Ohridski University Press, 1991.
6. Ищенко А.А. // Успехи химии. -1991.-**60**, № 8. -С. 1708—1743.
7. Качковский А.Д. // Там же. -1997. -**66**, № 8. -С. 715—734.

8. Meyers F., Marder S.R., Perry J.W. Introduction to the Nonlinear Optical Properties of Organic Materials. In Chemistry of Advanced Materials: An Overview / Eds. L.V. Interrante, M.J. Hampden-Smith. -Ch. 6. -New York: Wiley-VCH Inc., 1998. -P. 207—268.
9. Ягупольский Л.М., Ильченко А.Я., Гандельсман Л.З. // Успехи химии. -1983. -52, № 10. -С. 1732—1759.
10. Дядюша Г.Г., Ушомирский М.Н. // Журн. структур. химии. -1987. -28, № 2. -С. 17—26.
11. Knott E.B. // J. Chem. Soc. -1951. -II. -P. 1024—1028.
12. Dewar M.J.S. // J. Amer. Chem. Soc. -1952. -74, № 5. -P. 3350—3356.
13. Forster T. // Z. Phys. Chem. -1940. -48. -P. 12—31.
14. Ильченко А.Я., Ягупольский Л.М. // Укр. хим. журн. -2006. -72, № 2. -С. 114—116.
15. Yagupolskii L.M., Kondratenko N.V., Chernega O.I. et al. // Dyes and Pigments. -2008. -79, № 3. -P. 242—246.
16. Yagupolskii L.M., Chernega O.I., Kondratenko N.V. et al. // J. Fluorine Chem. -2010. -131, № 2. -P. 165—171.
17. GAUSSIAN03; Revision E.01, Frisch M.J., G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople. -Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2004.
18. www.hyper.com
19. Lacowicz J.R. Principles of Fluorescence Spectroscopy. -New York: Plenum, 1983.

Институт органической химии НАН Украины, Киев

Поступила 16.12.2010

УДК 543.632.518

С.П. Пономаренко, Ю.Я. Боровиков, Т.Е. Сивачек

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПРОТОНОДОНОРНАЯ СПОСОБНОСТЬ α -КЕТОГЛУТАРОВОЙ КИСЛОТЫ

Изучены электрические свойства и протонодонорная способность α -кетоглутаровой кислоты. Обезвоженная кислота в интервале температур 20—105 °С является полупроводником с электронной электропроводностью. Энергия термической генерации электронно-дырочных пар равна 4.1 эВ. У твердой гидратированной кислоты преобладает ионная электропроводность. Энергия генерации протонов проводимости близка к 1.0 эВ. Протонодонорная способность более кислого карбоксила кислоты практически совпадает с таковой лимонной и яблочной кислот. Протонодонорная способность менее кислого карбоксила несколько ниже протонодонорной способности карбоксила уксусной кислоты. Сопоставлены протонодонорные способности α -кетоглутаровой и глутаровой кислот.

ВВЕДЕНИЕ. α -Кетоглутаровая кислота (I) наряду с изученными нами ранее лимонной и яблочной кислотами [1, 2] участвует в живых организмах в цикле Кребса. Она широко используется в фармакологии, пищевой промышленности, парфюмерии, технике. Большая практическая важность кислоты инициировала ее обстоятельные исследования во множестве работ. Несмотря на это до настоящего времени не изучены способность твердой кислоты проводить электрический ток и почти не исследована ее протонодонорная способ-

ность. Оба свойства играют крайне важную роль в функционировании организмов животных и растений [3]. В данной работе указанные недоработки частично восполнены: исследованы удельная электропроводность (κ) твердой кислоты на постоянном токе, ее диэлектрическая проницаемость (ϵ) на частоте 1 кГц и комплексообразование с несколькими распространенными протон-акцепторами.



© С.П. Пономаренко, Ю.Я. Боровиков, Т.Е. Сивачек, 2011

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.

Кислоту марки ч. перед измерениями трижды перекристаллизовывали в воде. Первая перекристаллизация выполнена после обработки раствора активированным углем. Кислоту обезвоживали азеотропной сушкой ацетоном. Для надежности процедуру осушки повторяли. Сорбированные газы удаляли, выдерживая образцы в течение часа при температуре 90 °С. Подобная методика является общепринятой. Об окончании удаления газов свидетельствовала стабилизация электропроводности. Кислота, лишенная воды и сорбированных газов, как и множество других органических веществ [4], достаточно долго не изменяла своего состояния. Образцы для измерений κ и ϵ готовили в виде таблеток диаметром 2 см, толщиной 2—5 мм, запрессованных под давлением 4000 атм.

В процессе измерения электропроводности безводной кислоты в ее установившемся состоянии первичные показания прибора стабилизировались в течение нескольких секунд. После изменения полярности напряжения показания устанавливались столь же быстро. Это типично для электронно-дырочного механизма проводимости. После быстрого изменения температуры образцов электропроводность стабилизировалась в течение получаса, что связано со сравнительно медленным установлением в веществе теплового равновесия. Полученная после соответствующих выдержек температурная зависимость $\lg \kappa$ приведена на рис. 1. Значение тангенса угла (α) ее наклона к оси абсцисс составило при нагревании $1.07 \cdot 10^4$. Среднеквадратичное отклонение $\lg \kappa$ на участке нагревания вещества при тщательно выполненном эксперименте было порядка 0.02. Это позволило определить по преобразованному нами стандартному уравнению [1, 2]

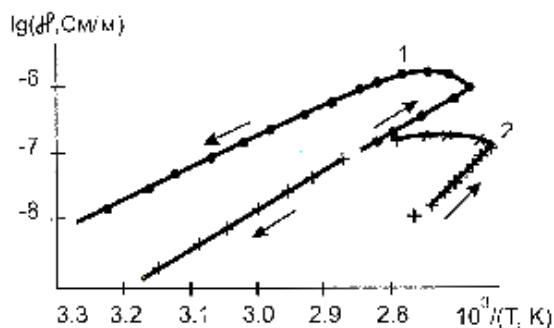


Рис. 1. Температурные зависимости $\lg \kappa$ твердой гидратированной (1) и обезвоженной (2) кислоты.

$$W_g = 3.97 \cdot 10^{-4} \operatorname{tg} \alpha \quad (1)$$

энергию генерации в образцах электронно-дырочных пар (W_g) как 4.1 ± 0.2 эВ. На рис. 2 это значение W_g сопоставлено с электронным спектром твердого вещества. Подобно предшествующим случаям [1, 2] наблюдается классическое соответствие энергии длинноволновому краю поглощения. Для сравнения на рисунке приведен спектр обезвоженной кислоты.

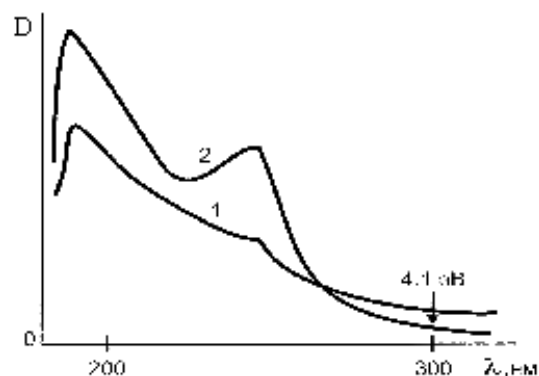


Рис. 2. Электронные спектры твердых пленок гидратированной (1) и обезвоженной (2) кислоты. Масштаб по оси ординат условный.

При снижении температуры зависимость $\lg \kappa$ ($1/T$) идет под меньшим углом наклона, чем при нагревании ($\operatorname{tg} \alpha 0.69 \cdot 10^4$). Это указывает на то, что рекомбинация носителей зарядов на фоне их большей концентрации осуществлялась через промежуточные центры — "ловушки" зарядов [5]. Рассчитанная по разности $\operatorname{tg} \alpha$ их "глубина" равняется 1.6 эВ. Ловушками в органических веществах обычно являются дефекты кристаллической решетки.

Для образцов, высушенных на открытом воздухе, получены значения электропроводностей, примерно на полтора порядка большие, чем для обезвоженных образцов (рис. 1). Среднеквадратичное отклонение $\lg \kappa$ при нагревании было примерно таким же, как и в случае обезвоженной кислоты. При охлаждении отклонения во всех случаях были несколько большими. При повторных измерениях величины κ удовлетворительно воспроизводились, то есть сорбированная влага в охваченном температурном интервале веществом удерживалась прочно. Кристаллизационную воду в природных условиях содержат многие органические кислоты. Типичным для таких соединений является протонный механизм проводимости. Рассчитанная по уравнению, подобному (1) [1, 2], энергия генерации

протонов проводимости

$$W_i = 1.98 \cdot 10^{-4} \operatorname{tg} \alpha \quad (2)$$

равняется 1.0 ± 0.2 эВ. Известные из литературы значения W_i колеблются в пределах 0.3—1.6 эВ. При охлаждении зависимость $\lg k(1/T)$, как показала математическая обработка данных, идет под тем же углом наклона к оси абсцисс, как и при нагревании, то есть наблюдается прямая рекомбинация носителей зарядов.

На рис. 3 показано влияние обезвоживания кислоты на ее диэлектрическую проницаемость. При температуре $\sim 20^\circ\text{C}$ безводная кислота имеет низкую ϵ , приближающуюся к ее деформаци-

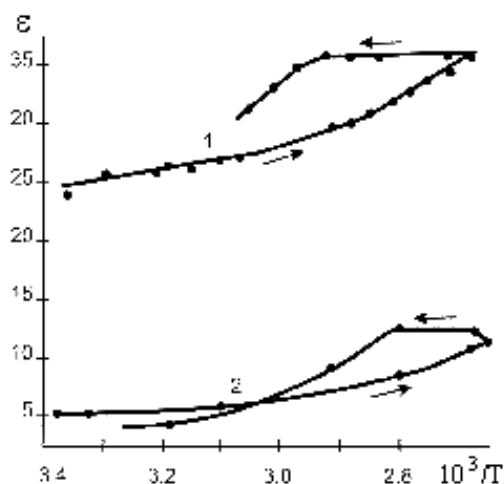


Рис. 3. Температурные зависимости ϵ твердой гидратированной (1) и обезвоженной (2) кислоты.

онному пределу. Из этого следует, что при этих температурах в ней преобладают ассоциированные агрегаты молекул с антипараллельно ориентированными дипольными моментами. Возрастание ϵ с повышением температуры указывает на постепенную диссоциацию агрегатов. Гидратированная кислота при всех избранных температурах сильно разупорядочена и соответственно имеет высокую ϵ . Наблюдавшиеся “гистерезисы” ϵ и k указывают на неполную идентичность путей диссоциации и восстановления кристаллической решетки вещества.

Изучение протонодонорной способности кислоты I традиционными методами подобно лимонной и яблочной кислотам осложнялось ее плохой растворимостью в инертных растворителях. Объектами наших исследований в основном были в достаточной степени разбавленные растворы

I в этилацетате, ацетонитриле, диметилсульфоксиде. Расчеты энтальпий водородных связей (ΔH) выполнены на основании измеренных сдвигов ее ИК-полос $\nu(\text{OH})$ по уравнению Иогансена–Рассадина [6]:

$$(\Delta H)^2 = 0.11[\Delta\nu(\text{OH}) - 40], \quad (3)$$

как было установлено впоследствии, удовлетворительно применимому к разным ОН-кислотам в разных средах (см., например, [7]). Было также установлено, что получаемые величины ΔH мало зависят от вида растворителя, так как при его замене энергии взаимодействующих молекул и комплекса изменяются симбатно. Полученные результаты приведены в таблице. Одновременно подобно [1, 2] мы определили энтальпии Н-связей в твердом комплексе I·2PyO по сдвигам полос $\nu(\text{NO})$ (52 и 33 см^{-1}): 9.4 и 6.9 ккал/моль. Результаты экспериментов были обработаны в рамках мультипликативной схемы В.А.Терентьева [8]:

$$\Delta H = \Delta H_A \cdot \Delta H_D, \quad (4)$$

где ΔH_A и ΔH_D — электроакцепторная (протонодонорная) и электронодонорная способности участвующих в образовании Н-связей молекул. На примерах двух рядов комплексов нами ранее было показано [9, 10], что разброс соответствующих констант в работе [8] и традиционное пессимистическое отношение к схеме (4) часто бывали связаны не с ее несовершенством, а со значительными экспериментальными погрешностями определений ΔH . Результаты расчетов ΔH_A кислоты в комплексах состава 1:2 показаны на рис. 4. Доверительные интервалы численных значений перекрываются. Наиболее вероятная величина ΔH_A по карбоксилу *a* составляет 3.55, по карбоксилу *b* — 2.60.

Сдвиги полос колебания $\nu(\text{OH})$ α -кетоглутаровой кислоты при комплексообразовании, энтальпии водородных связей в комплексах АВ₂ и константы электронодонорности молекул оснований

Основание	Группа COOH	$\Delta\nu(\text{OH})$, см^{-1}	ΔH , ккал/моль	ΔH_D [8]
$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	<i>a</i>	350	5.83	1.72 ± 0.12
	<i>b</i>	200	4.19	
CH_3CN	<i>a</i>	290	5.23	1.48 ± 0.12
	<i>b</i>	160	3.62	
$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	<i>a</i>	1040	10.5	2.81 ± 0.23
	<i>b</i>	575	7.65	

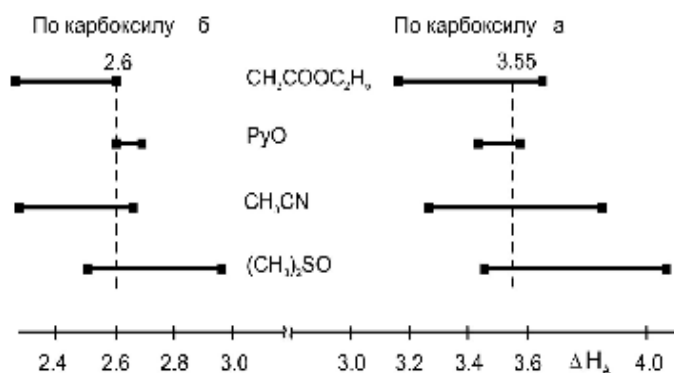


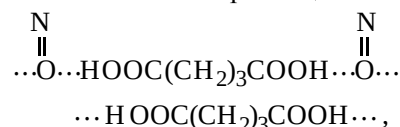
Рис. 4. Оценки констант ΔH_A кислоты в комплексах состава AB_2 .

Для твердого эквимольного комплекса I-PyO были получены несколько большие значения ΔH , чем для комплекса I-2PyO (9.7 и 7.3 ккал/моль). Это позволяет приписать кислоте по группам *a*, *б* в комплексах АВ немного большие значения ΔH_A : 3.66 и 2.75. Расхождение является следствием изменения степени взаимного влияния карбоксильных групп через цепочку связей или их взаимного полевого влияния через пространство.

Высокое значение первой константы обусловлено сильным электронным влиянием на карбоксил *a* соседнего карбонила. Абсолютное значение константы практически совпадает с ΔH_A лимонной и яблочной кислот по более кислым карбоксилам. Второе значение константы несколько меньше ΔH_A уксусной кислоты (2.96 [10]). Причиной этого может быть усиление отрицательного сверхсопряжения карбоксила с остатком молекулы при замене в ней группы CH_3 на более сложную группу $HOOC(=O)CH_2CH_2$. Для уксусной кислоты это сверхсопряжение количественно оценено в книге [11] и является довольно сильным. Реализация данного сверхсопряжения приводит к нейтрализации положительного заряда на водороде карбоксила и, как следствие этого, к ослаблению образуемых кислотами водородных связей. Располагая найденными константами ΔH_A , можно с приемлемой точностью оценивать энтальпии образования множества других комплексов кислоты, не прибегая к эксперименту.

Сопоставлены значения протонодонорных способностей кислоты I и глутаровой кислоты $HOOCCH_2CH_2CH_2COOH$ (II). Для ее комплекса II-2C-N₃CN получены ΔH 4.05 ккал/моль, чему соответствует константа ΔH_A (2.86), несколько боль-

шая ΔH_A I. Для твердого комплекса II-PyO получен сдвиг полосы $\nu(NO)$ 62 cm^{-1} . Подобно аналогичному комплексу с янтарной кислотой [12] это соответствует образованию в условиях опыта полимерных цепей



в которых каждая группа NO образует две водородные связи. Сумма их энтальпий близка к 11 ккал/моль. Такие же результаты получены для комплексов II с N-оксидами 2-пиколины и 2,6-лутидина.

РЕЗЮМЕ. Вивчено електричні властивості та протонодонорна здатність α -кетоглутарової кислоти. Зневоднена кислота в інтервалі температур 20—105 °C є напівпровідником з електронною електропровідністю. Енергія термічної генерації електронно-дірчатих пар дорівнює 4.1 еВ. У твердій гідратованій кислоті переважає йонна електропровідність. Енергія генерації протонів провідності наближається до 1.0 еВ. Протонодонорна здатність найбільш кислого карбоксилу кислоти практично співпадає з такою в лимонній та яблучній кислотах. Протонодонорна здатність менш кислого карбоксилу трохи нижча протонодонорної здатності карбоксилу оцтової кислоти. Зіставлено протонодонорні властивості α -кетоглутарової та глутарової кислот.

SUMMARY. The electric properties and proton-donor ability of α -ketoglutaric acid are studied. It was established, that the anhydrous α -ketoglutaric acid in the temperature range 20—105 °C is a semiconductor with electronic conductivity. The energy of electron holes of pairs founded 4.1 eV. In hard (solid) of hydrated acid predominated ionic electroconductivity. The energy of generation protons conductivity is near 1.0 eV. Proton-donor ability less acidic cartor ability small sour of carboxyl is slightly lower proton than proton-donor ability of acetic acid. It was compared proton-donor properties of α -ketoglutaric and glutaric acids.

1. Пономаренко С.П., Боровиков Ю.Я., Сивачек Т.Е., Вовк Д.Н. // Вопросы химии и хим. технологии. -2009. -№ 4. -С. 25—29.
2. Пономаренко С.П., Боровиков Ю.Я., Сивачек Т.Е. // Укр. хим. журн. -2010. -76, № 9. -С. 67—70.
3. Пюльман Б., Пюльман А. Квантовая биохимия. -М.: Мир, 1965.
4. Богуславский Л.И., Ванников А.В. Органические полупроводники и биополимеры. -М.: Наука, 1968.
5. Гутман Ф., Лайонс Л. Органические полупровод-

- ники. -М.: Мир, 1970.
6. Иогансен А.В., Рассадин Б.В. // Журн. прикл. спектроскопии. -1969. -**11**, № 5. -С. 828—836.
7. Коробков В.С. // Там же. -1973. -**19**, № 6. -С. 1125—1127.
8. Терентьев В.А. Термодинамика водородной связи. -Саратов: Изд-во Саратовского ун-та, 1973.
9. Пономаренко С.П., Боровиков Ю.Я., Сивачек Т.Е. // Укр.хим.журн. -2006. -**72**, № 11. -С. 47—50.
10. Пономаренко С.П., Боровиков Ю.Я., Сивачек Т.Е., Вовк Д.Н. // Вопросы химии и хим. технологии. -2006. -№ 6. -С. 32—35.
11. Боровиков Ю.Я. Диэлектрометрия в органической химии. -Киев: Наук. думка, 1987.
12. Пономаренко С.П., Боровиков Ю.Я., Кухарь В.П. // Журн. общ. химии. -2000. -**70**, вып. 11. -С. 1915—1919.

ГП МНТЦ “Агробиотех” НАН и МОН Украины, Киев

Поступила 23.12.2010