

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 10

Том 77
 октябрь
 2011

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

ПІШЕНИЧНИЙ Р.М., ОМЕЛЬЧУК А.О. Розчинність TiO_2 , Cr_2O_3 , NiO в евтектичному сольовому розплаві системи $\text{LiF}-\text{NaF}-\text{KF}$	77
ШАПОВАЛОВ С.А. Взаємодія аніонів алізаринового червоного С з катіоном пінаціанолу у водному розчині	81
ТИТОВ Ю.О., СЛОБОДЯНИК М.С., ПОЛУБІНСЬКИЙ В.В., РОЖКОВ М.В. Особливості утворення чотиришарових перовскітоподібних сполук $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{V}^{\text{III}}\text{O}_{15}$ ($\text{V}^{\text{III}} = \text{Ga}, \text{Fe}, \text{Sc}, \text{In}$)	86
ІВАНЕНКО О.П., НАГОРНИЙ П.Г., БОЙКО Р.С., КОРНІСЕНКО З.І. Синтез твердих розчинів заміщення в системі $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{In}_2\text{O}_3-\text{Mn}_2\text{O}_3$, де $\text{M}^{\text{III}} = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn}$	90
ШАРКІНА Н.О. Взаємодії деяких <i>d</i> - та <i>f</i> -металів шостого періоду у розплавах $\text{Fe}-\text{Ni}-\text{S}$	93
СТАВИЦЬКА С.С., ВІКАРЧУК В.М., ВОЛИНЕЦЬ В.П., ПЕТРЕНКО Т.П., ТРОФИМЕНКО С.І. Структурні та сорбційні властивості нового композиту на основі біокомплексів природного походження і окисленого вугілля	96
ТРЕТИНИК В.Ю., СЛІПЕНЮК Т.С., БОРУК С.Д., МАКАРОВ А.С. Інтенсивність процесів міжчастинної взаємодії в гідросуспензіях нітриду кремнію	101

Електрохімія

СТЕЗЕРЯНСЬКИЙ Е.А., ГУРЬЯНОВА-ДОСКОЧ І.О., ОМЕЛЬЧУК А.О. Прискорення катіонами лужно-земельних металів електрохімічної реакції відновлення тіосульфатних комплексів срібла	107
ШЕЛЕПЕНКО В.В., СМІРНОВА І.В. Теоретична ідентифікація анодного аналітичного сигналу у вигляді подвійного піка в інверсійній вольтамперометрії системи свинець—дитизон на ртутно-плівковому електроді	110

Хімія високомолекулярних сполук

БОЙКО В.В., КОБИЛІНСЬКИЙ С.М., РЯБОВ С.В., ДМИТРИЄВА Т.В., БОРТНИЦЬКИЙ В.І., КЕРЧА Ю.Ю. Мас-спектрометричне дослідження молекулярно-імпринтованих полімерів, які здатні до сорбції похідних фенолу	116
ШЕВЧЕНКО В.В., КЛИМЕНКО Н.С., СТРЮЦЬКИЙ О.В., ЛИСЕНКОВ Е.А., ВОРТМАН М.Я. Протон-провідні полімерні органо-неорганічні електроліти на основі функціоналізованих прекурсорів	120

Інформація. Хроніка

Владиславу Володимировичу ГОНЧАРУКУ — 70	127
Василію Михайловичу ВЛАСЕНКУ — 90	128

Содержание

Неорганическая и физическая химия

ПШЕНИЧНЫЙ Р.Н., ОМЕЛЬЧУК А.А. Растворимость TiO_2 , Cr_2O_3 , NiO в эвтектическом солевом расплаве системы LiF—NaF—KF	77
ШАПОВАЛОВ С.А. Взаимодействие анионов ализаринового красного С и катиона пинацианола в водном растворе	81
ТИТОВ Ю.А., СЛОБОДЯНИК Н.С., ПОЛУБИНСКИЙ В.В., РОЖКОВ Н.В. Особенности образования четырехслойных перовскитоподобных соединений $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$ ($\text{B}^{\text{III}} = \text{Ga}, \text{Fe}, \text{Sc}, \text{In}$)	86
ИВАНЕНКО А.П., НАГОРНЫЙ П.Г., БОЙКО Р.С., КОРНИЕНКО З.И. Синтез твердых растворов замещения в системе $\text{K}_2\text{O—P}_2\text{O}_5\text{—In}_2\text{O}_3\text{—M}^{\text{III}}_2\text{O}_3$, где $\text{M}^{\text{III}} = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn}$	90
ШАРКИНА Н.О. Взаимодействие некоторых <i>d</i> - и <i>f</i> -металлов шестого периода в растворах Fe—Ni—S	93
СТАВИЦКАЯ С.С., ВИКАРЧУК В.М., ВОЛЫНЕЦ В.П., ПЕТРЕНКО Т.П., ТРОФИМЕНКО С.И. Структурные и сорбционные свойства нового композита на основе биокомплексов природного происхождения и окисленного угля	96
ТРЕГИНИК В.Ю., СЛИПЕНЮК Т.С., БОРУК С.Д., МАКАРОВ А.С. Интенсивность процессов межчастичного взаимодействия в гидросуспензиях нитрида кремния	101

Электрохимия

СТЕЗЕРЯНСКИЙ Э.А., ГУРЬЯНОВА-ДОСКОЧ И.А., ОМЕЛЬЧУК А.А. Ускорение катионами щелочно-земельных металлов электрохимической реакции восстановления тиосульфатных комплексов серебра	107
ШЕЛЕПЕНКО В.В., СМИРНОВА И.В. Теоретическая идентификация анодного аналитического сигнала в виде двойного пика в инверсионной вольтамперометрии системы свинец—дитизон на ртутно-пленочном электроде	110

Химия высокомолекулярных соединений

БОЙКО В.В., КОБЫЛИНСКИЙ С.Н., РЯБОВ С.В., ДМИТРИЕВА Т.В., БОРТНИЦКИЙ В.И., КЕРЧА Ю.Ю. Масс-спектрометрическое исследование молекулярно-импринтированных полимеров, способных к сорбции производных фенола	116
ШЕВЧЕНКО В.В., КЛИМЕНКО Н.С., СТРЮЦКИЙ А.В., ЛЫСЕНКОВ Э.А., ВОРТМАН М.Я. Протон-проводящие полимерные органо-неорганические электролиты на основе функционализированных прекурсоров	120

Информация. Хроника

Владиславу Владимировичу ГОНЧАРУКУ — 70	127
Василию Михайловичу ВЛАСЕНКО — 90	128

УДК 544.353;546.302-31;546.121

Р.Н. Пшеничный, А.А. Омельчук

**РАСТВОРИМОСТЬ TiO_2 , Cr_2O_3 , NiO
В ЭВТЕКТИЧЕСКОМ СОЛЕВОМ РАСПЛАВЕ СИСТЕМЫ LiF—NaF—KF**

Методами изотермического насыщения, масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS), ИК-спектроскопии, дифференциально-термического анализа (ДТА) исследована растворимость оксидов титана, хрома и никеля в эвтектическом расплаве системы LiF—NaF—KF в температурном интервале 873—1073 К. Установлено, что растворимость оксидов уменьшается при снижении кислотной силы катиона d -металла, образующего оксид.

ВВЕДЕНИЕ. Взаимодействие оксидов металлов с фторидными солевыми расплавами представляет не только теоретический, но и практический интерес в связи с широким применением их в электрометаллургии, металлообработке, высокотемпературном синтезе, атомной энергетике и других областях [1, 2].

Расплавленные смеси фторидов металлов с небольшим сечением захвата тепловых нейтронов рекомендованы в качестве носителей ядерного топлива (соединения урана, тория и т.д.) для атомных реакторов следующего поколения [3]. Одним из необходимых условий обеспечения надежного режима эксплуатации таких реакторов является контроль содержания кислородных примесей в топливной композиции. Вследствие образования нерастворимых оксосоединений нарушается нейтронно-энергетический баланс топливной композиции, создаются условия для протекания нежелательных химических взаимодействий с конструкционными материалами ядерных реакторов [4].

Несмотря на полученную в ходе многолетних исследований информацию о физико-химических свойствах оксидно-солевых систем неоднократные попытки найти общие закономерности растворимости оксидов металлов в расплавах не нашли своего решения. Это объясняется сложностью процессов взаимодействия, влияния химической природы компонентов, процессов комплексообразования, изменения характера взаимодействия оксидов с солевым расплавом в различных температурных интервалах. Данное обстоятельство требует проведения экспериментальных исследований применительно к конкретным оксидно-солевым системам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. В данной работе исследована растворимость TiO_2 , Cr_2O_3 и NiO в эвтектической солевой смеси (% мол.) LiF (46.5)— NaF (11.5)— KF (42) с температурой плавления 727 К [5]. Чистота использованных для исследований соединений, которые предварительно были прокалены при температуре 823 К в течение 2—2.5 ч, отвечала квалификации ч.д.а. и х.ч. Опыты проводили в атмосфере аргона, так как фторидные расплавы чувствительны к кислороду и влаге воздуха.

Исследование растворимости выполняли методом изотермического насыщения в температурном интервале 873—1073 К. Содержание переходного элемента в пробе определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) [6], предварительно растворив образцы в смеси фтористоводородной и серной кислот [7].

Оксид переходного металла вносили в солевой расплав в виде порошка. Навеска оксида составляла 0.2 % мол. от массы растворителя и превышала ожидаемую растворимость при заданных условиях. Интервал насыщения и отстаивания был подобран предварительно проведенными опытами. Расплав выдерживали в печи в течение 1 ч при соответствующей температуре, периодически перемешивая платиновой мешалкой, затем отстаивали в течение 2 ч при той же температуре с целью разделения твердой и жидкой фаз. Температуру в печи поддерживали с точностью ± 2 К. После отстаивания часть расплава отбирали из тигля платиновым отборником и анализировали.

ИК-спектры с Фурье преобразованием записывали на спектрофотометре Tensor 37 в спектральной области 400—1500 см^{-1} на таблетирован-

ных образцах с бромидом калия.

Дифференциально-термический анализ проводили на дериватографе марки Derivatograph Q1500 (F. Paulik–J. Paulik–L. Erdely), в платиновых тиглях и атмосфере высокочистого аргона. Температурный интервал нагревания 293–1073 К со скоростью 10 К/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ. Результаты экспериментальных исследований растворимости оксидов переходных металлов в эвтектическом расплаве показали, что с повышением температуры увеличивается переход оксида в солевую фазу. Растворимость NiO на два порядка ниже растворимости TiO₂ и Cr₂O₃. Политермы растворимости оксидов в координатах $\ln S - T^{-1}$ представляют собой прямые линии (рис. 1, прямые 1–3). Ме-

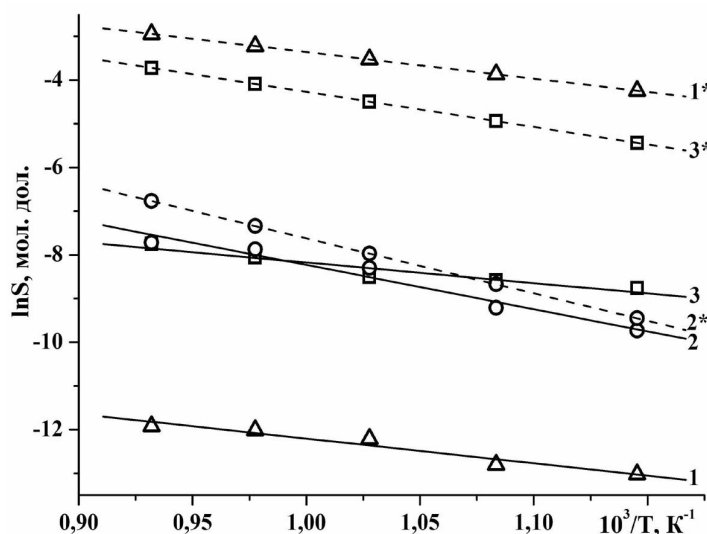


Рис. 1. Политермы растворимости оксидов переходных металлов в расплаве LiF–NaF–KF. Экспериментальные (1–3) и рассчитанные (1*–3*) значения: 1, 1* — NiO; 2, 2* — Cr₂O₃; 3, 3* — TiO₂.

тодом наименьших квадратов получены уравнения температурной зависимости растворимости оксидов:

$$\ln S = -3.595 - 4534/T \quad (\text{для TiO}_2);$$

$$\ln S = 1.522 - 9748/T \quad (\text{для Cr}_2\text{O}_3);$$

$$\ln S = -7.166 - 5275/T \quad (\text{для NiO}).$$

Процесс растворения оксидов в солевых расплавах может протекать по физическому, химическому или смешанному механизму [8, 9]. Физический механизм растворения оксидов реализуется за счет проникновения частичек оксида в дыр-

ки расплава–растворителя, количество и размер которых предопределяет его свободный объем. Химический механизм осуществляется в результате прохождения обменной или окислительно-восстановительной реакции в расплавленной смеси. Растворимость измеряется концентрацией растворенного вещества в растворе, которая находится в равновесии с веществом в твердой фазе. Зависимость растворимости твердого вещества в идеальном растворе от температуры выражается уравнением Шредера [10]:

$$\ln S = \frac{\Delta H_{\text{пл}}(T - T_{\text{пл}})}{RTT_{\text{пл}}},$$

где $\Delta H_{\text{пл}}$ — молярная теплота плавления растворенного вещества; $T_{\text{пл}}$ — температура его плавления [11]; T — температура, при которой определяется растворимость; S — количество растворенного вещества, выраженное в молярных долях.

Из уравнения следует, что с ростом температуры растворимость твердых веществ в идеальном растворе увеличивается и не зависит от природы растворителя, а определяется только теплотой плавления растворяющегося вещества.

Была рассчитана теоретическая растворимость TiO₂, Cr₂O₃ и NiO и сравнима с экспериментально полученными значениями (рис. 1). Для оксида хрома (III) эти значения практически совпадают, следовательно, расплав (LiF–NaF–KF)—Cr₂O₃ близок к идеальному раствору. А для оксидов никеля (II) и титана (VI) наблюдается значительное различие. Это явление может свидетельствовать о том, что процесс растворения данных оксидов отклоняется от идеального, предположительно, из-за химического взаимодействия между компонентами расплава.

Анализ полученных результатов показал, что растворимость исследованных оксидов снижается с уменьшением радиуса катиона, образующего оксид. Зависимость растворимости оксидов *d*-металлов от размеров катионов, а значит и от их электронного строения, свидетельствует о том, что данный процесс является результатом сложных ионно-молекулярных физико-химических взаимодействий.

Растворение оксидов металлов в ионных расплавах в определенной степени можно анализировать с позиции электронной теории кислот и ос-

нований Льюиса. Согласно последней, катионы металла по отношению к анионам O^{2-} выступают кислотами. Для количественной оценки "кислотности" катионов было предложено [12] использовать параметр Z , характеризующий кислотную силу катиона:

$$Z = p - 7.7\chi + 8,$$

где $p = z/r^2$ — поляризующая сила катиона (z — заряд катиона; r — радиус катиона); χ — электроотрицательность.

Данный параметр учитывает как ионную, так и ковалентную составляющие в энергии связи М–О. Катионы, имеющие $Z < 0$, предложено классифицировать как кислоты с большим вкладом ковалентной связи, а катионы с $Z > 0.66$ — как кислоты, обладающие высокой степенью ионности связи. Обработка полученных данных показала, что существует определенная корреляционная зависимость между параметром Z и растворимостью оксидов в бинарных фторцирконатных расплавах. С увеличением "кислотности" катиона, доли ионной связи растворимость соответствующего оксида увеличивается. В таблице приведена зависимость растворимости оксидов от параметра Z . Для оценки параметра Z использовали значение r по Р. Шеннону [13], а χ — по Л. Полингу.

Зависимость растворимости оксидов от параметров катиона

Оксид	Средняя растворимость, % мол.	Z	r , Å	χ
NiO	0.0005	-2.51	0.690	1.91
Cr ₂ O ₃	0.0247	3.15	0.615	1.66
TiO ₂	0.0259	7.07	0.605	1.54

Из приведенных в таблице значений видно, что оксид никеля, в отличие от оксидов хрома и титана, характеризуется высокой ковалентностью связи и, возможно, по этой причине имеет очень низкую растворимость в ионном расплаве-растворителе.

Был проведен ДТА образцов эвтектической смеси LiF–NaF–KF с оксидами титана, хрома и никеля, содержание которых составляло 5 % мол. Установлено, что при плавлении эвтектики с Cr₂O₃ и NiO температура плавления смеси соответствует температуре плавления самой эвтектики, что составляет 727 К. А в случае с TiO₂

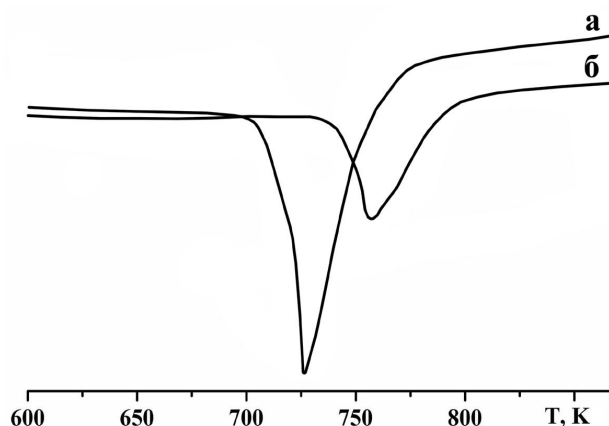


Рис. 2. Дифференциально-термический анализ образцов: *a* — LiF–NaF–KF, *б* — LiF–NaF–KF + TiO₂.

температура плавления увеличивается до 758 К (рис. 2). Данный эффект может быть свидетельством протекания гетерогенной реакции расплавленной эвтектической смеси с оксидом.

Исследование быстро охлажденных образцов расплавленных фаз с оксидами (5 % мол.) методом ИК-спектроскопии позволили получить дополнительную информацию о взаимодействии между компонентами реакционной смеси.

Анализ полученных результатов показал, что на ИК-спектрах системы LiF–NaF–KF + TiO₂ (рис. 3, *a*) в области 400—550 см⁻¹ фиксируются полосы поглощения, характерные для деформационных и валентных колебаний связи Ti–O, которые присутствуют на спектре оксида титана

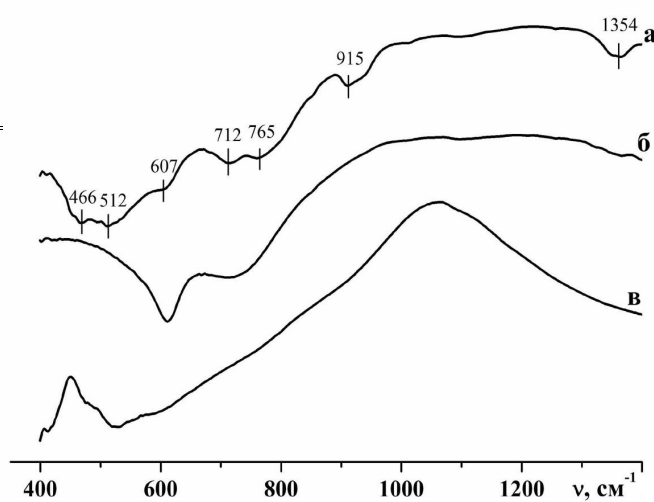


Рис. 3. ИК-спектры образцов: *a* — TiO₂; *б* — LiF–NaF–KF; *в* — LiF–NaF–KF + TiO₂.

(рис. 3, в). В области $600\text{--}800\text{ см}^{-1}$ наблюдаются три полосы поглощения с максимумами 607, 712 и 765 см^{-1} , первые две характерны для эвтектической смеси LiF--NaF--KF (рис. 3, б), а третья отвечает внеплоскостным деформационным колебаниям молекулы TiOF_2 [14]. Полоса поглощения при 912 см^{-1} относится к колебаниям связи Ti--O при комбинации решетки из Ti--O и Ti--F [15]. Полоса поглощения при 1354 см^{-1} характерна для соединения $\text{TiF}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ и может быть отнесена к колебаниям связи Ti--F .

Из приведенного выше следует, что при растворении оксида титана происходит его химическое взаимодействие с фторидным расплавом с образованием оксофторидов титана. На ИК-спектрах образцов $\text{LiF--NaF--KF} + \text{Cr}_2\text{O}_3$ и $\text{LiF--NaF--KF} + \text{NiO}$ новых соединений найдено не было.

ВЫВОДЫ. Таким образом, полученные результаты показали, что растворимость оксидов *d*-металлов растет с увеличением температуры во всех исследованных системах. Средняя растворимость оксидов в исследованном температурном интервале увеличивается в следующей последовательности: $\text{NiO} < \text{Cr}_2\text{O}_3 < \text{TiO}_2$. Температурная зависимость растворимости удовлетворительно аппроксимируется линейным уравнением.

Данные ИК-спектроскопии, ДТА и теоретических расчетов дают основания полагать, что растворение TiO_2 происходит в результате химического взаимодействия. Растворимость Cr_2O_3 практически совпадает с теоретически рассчитанными значениями. Для системы с TiO_2 и NiO наблюдается отрицательное отклонение от идеального состояния.

РЕЗЮМЕ. Методами ізотермічного насичення, мас-спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-MS), ІЧ-спектроскопії, диференційно-термічного аналізу (ДТА) досліджено розчинність оксидів титану, хрому та нікелю в евтектичному розплаві системи LiF--NaF--KF у тем-

пературному інтервалі $873\text{--}1073\text{ К}$. Встановлено, що розчинність оксидів зменшується при зниженні кислотної сили катіона *d*-металу, що утворює оксид.

SUMMARY. The solubility of the oxides of titanium, chromium and nickel in the eutectic melt LiF--NaF--KF was investigated by the methods of isothermal saturation, mass spectrometry, inductively coupled plasma (ICP-MS), IR-spectroscopy, differential-thermal analysis (DTA) in the temperature range $873\text{--}1073\text{ К}$. It was established that the solubility of oxides decreases with decreasing acid strength of the cation *d*-metal forming oxide.

1. Делимарский Ю.К., Барчук Л.П. Прикладная химия ионных расплавов. -Киев: Наук. думка, 1988.
2. Gaune-Escard M. Molten salts: from fundamentals to applications. -Dordrecht: Kluwer Academ. Publ., 2002.
3. Блинкин В.Л., Новиков В.М. Жидкосольевые ядерные реакторы. -М.: Атомиздат, 1978.
4. Яковлев Г.Н., Мясоєдов Б.Ф., Духовенская Л.Д., Силин В.И. // Радиохимия. -1979. -№ 5. -С. 687—692.
5. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. Системы тройные, тройные взаимные и более сложные / Под ред. Н.К. Воскресенской. -М.;Л.: АН СССР, 1961. -Т. 2.
6. Moens L., Jakubowski N. // Analyt. Chem. -1998. -70, № 7. -Р. 251—256.
7. Пономаренко О.М., Самчук А.Л., Крasyк О.П. та ін. // Мінералог. журн. -2008. -30, № 4. -С. 97—103.
8. Волкович А.В., Солодкова М.В., Сигайлов М.В., Сальникова С.Г. // Расплавы. -2010. -№ 1. -С. 56—63.
9. Скриптурн И.Н., Зарубицкий О.Г. // Укр. хим. журн. -2007. -73, № 9. -С. 37—39.
10. Марков Б.Ф. Термодинамика расплавленных солевых систем. -Киев: Наук. думка, 1974.
11. Самсонов В.Г. Физико-химические свойства окислов. -М.: Металлургия, 1978.
12. Zhang Y. // Inorg. Chem. -1982. -21. -Р. 3889—3893.
13. Shannon R.D. // Acta Crystallogr. -1976. -32, № 5. -Р. 751—767.
14. Laptash N.M., Maslennikova I.G., Kaidalova T.A. // J. Fluorine Chem. -1999. -99. -Р. 133—137.
15. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.

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

Поступила 26.01.2011

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АНИОНОВ АЛИЗАРИНОВОГО КРАСНОГО С И КАТИОНА ПИНАЦИАНОЛА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Рассмотрена разнородная ассоциация между одно- или двухзарядным анионом ализаринового красного С и катионом пинацианола в водном растворе. Определены спектральные, равновесные и энергетические характеристики образующихся ассоциатов.

ВВЕДЕНИЕ. Ассоциация между ионами различных классов красителей (гетероассоциация, или разнородная ассоциация) в растворах может существенным образом влиять на светопоглощение и люминесценцию раствора [1]. Особый интерес представляет случай гетероассоциации в водных системах, так как вода служит средой, в которой взаимодействующие протолитические и агрегативные формы частиц проявляют уникальные спектрально-люминесцентные свойства [1, 2]. При определенных условиях гетероассоциаты красителей способны выполнять функции аналитического реагента, цветового маркера, биозонда. Это находит применение в решении многих актуальных проблем количественного химического анализа, биохимии, фармации, биомедицины. Способность к процессам ассоциации установлена в последнее время для ализаринового красного С (АК) (натриевая соль 9,10-дигидро-3,4-дигидрокси-9,10-диоксо-2-антраценсульфокислоты), хотя АК давно известен в качестве кислотно-основного и металлохромного индикатора. Так, он проявляет себя как реагент для количественного определения многих лекарственных форм и препаратов в виде ионных ассоциатов (ионных пар); например, витаминов (аскорбиновая кислота [3]), аминокислот (цистеин [4]), белков [5, 6], полифосфатов [7], бактерицидных средств (норфлоксацин [8]), антидепрессантов (кломипрамин [9]).

Задачей данного исследования являлось рассмотрение ассоциации одно- или двухзарядных анионов АК с однозарядным катионом пинацианола (1-этил-2-[3-(1-этил-1Н-хинолин-2-илиден)-пропенил]-хинолиния), а также свойств и строения ассоциатов. Пинацианол (ПНЦ) оказался приемлемым для исследования способности к ассоциации анионных красителей различных классов: сульфоталеинов, оксиксантенов и других [1, 10–13], благодаря своим спектральным (высокий коэффи-

циент молярного поглощения ϵ , достигающий $1.3 \cdot 10^5$ л/(моль·см) при 600 нм [13, 14], структурным и протолитическим (для двухзарядного катиона $pK_{a1} = 3.5$ [15]) свойствам.

Исходный препарат АК квалификации ч.д.а. перекристаллизовывали из этанола. Использовали хлорид ПНЦ торговой марки Sigma с содержанием основного вещества не менее 95 %. В опытах приготавливали разбавленные водные растворы красителей. Их ионная сила (I) не превышала 0.001–0.008 моль/л. Кислотность водных растворов измеряли с помощью стеклянного электрода.

Равновесные и спектральные свойства красителей. АК представляет собой трехосновную кислоту, способную к ступенчатой диссоциации: $H_3An \rightleftharpoons H_2An^- \rightleftharpoons HAn^{2-} \rightleftharpoons An^{3-}$. Наличие сульфогруппы в молекуле АК обуславливает заметное существование электронейтральной частицы лишь в сильнокислой среде ($pH < 1$). При меньшей кислотности водного раствора АК диссоциирует с образованием одно- (желтая окраска, $\lambda_{max} = 421$ нм с $\epsilon_{max} = 4.9 \cdot 10^3$), двух- (розовая, $\lambda_{max} = 518$ нм с $\epsilon_{max} = 7.7 \cdot 10^3$) и трехзарядных (фиолетовая, $\lambda_{max} = 560$ нм с $\epsilon_{max} = 14.4 \cdot 10^3$) анионов; показатели констант диссоциации: $pK_{a2} = 5.53$ (нулевая ионная сила [16]), $pK_{a3} = 10.71$ [17], 11.20 (нулевая ионная сила [16]). Полосы поглощения АК достаточно хорошо различимы. Растворы, содержащие однозарядный катион (St^+) цианина, в сильнокислых и сильнощелочных средах заметно обесцвечиваются вследствие образования соответственно частиц HSt^{2+} и $StOH$.

При исследовании катион-анионного взаимодействия следует соблюдать такую кислотность среды, которая обеспечивает сосуществование только взаимодействующих ионных форм (в противном случае трактовка спектральных изменений затрудняется по причине участия в ассоциации и других частиц). Для выяснения оптимальных условий ассоциации нами рассчитаны долевые со-

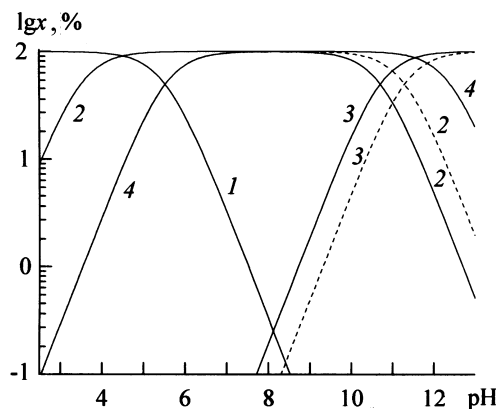


Рис. 1. Долевое содержание (x) анионных протолитических форм АК (1 — H_2An^- ; 2 — H_2An^{2-} ; 3 — An^{3-}) и катиона ПНЦ $^+$ (4) в зависимости от pH водного раствора. Прямые линии — с учетом данных о рК работы [16], пунктирные — с учетом данных [17].

держания рассматриваемых ионов (рис. 1) с учетом перечисленных выше протолитических процессов, происходящих в водных растворах. На основании этого установлены оптимальные значения pH. Из полученных данных следует, что взаимодействие H_2An^- с Ct^+ целесообразно исследовать при pH 4.1, а HAn^{2-} с Ct^+ — при pH 7.6–9.3. Создать условия одновременного присутствия в растворе An^{3-} и Ct^+ не удастся, так как при кислотности, обеспечивающей доминирование трехзарядных анионов АК, катион цианина практически полностью гидролизован.

Интерпретация спектральных изменений в рамках равновесного подхода подразумевает соблюдение основного закона светопоглощения протолитическими формами взаимодействующих красителей. Нами установлено, что в исследуемых областях концентраций АК ($5.0 \cdot 10^{-6}$ – $2.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) линейные уравнения регрессий закона (по две серии независимых определений, 8–9 концентраций в каждой серии) имеют вид:

$$A_{421} = -0.022_{(0.091)} + 4.85 \cdot 10^3_{(5.5)} C, \\ \text{коэффициент корреляции } 0.9995_{(0.0001)}, \\ A_{518} = -0.014_{(0.016)} + 7.74 \cdot 10^3_{(1.5)} C, \\ \text{коэффициент корреляции } 0.9999_{(0.0001)},$$

где A — оптическая плотность при указанной (нижний индекс) длине волны, в скобках — стандартное отклонение соответствующего параметра; C — молярная концентрация красителя. Свободный член регрессий фактически является статистичес-

ки неотличимым от нуля, и $A = k \cdot C$. Совпадение коэффициента корреляции с единицей дает основание полагать, что в указанных концентрационных диапазонах одно- и двухзарядные анионы АК не димеризуются. Для ПНЦ, в отличие от АК, основной закон светопоглощения соблюдается при очень низких концентрациях ($3 \cdot 10^{-7}$ – $4 \cdot 10^{-6}$ моль/л), так как ПНЦ склонен к самоассоциации (более детально свойства ПНЦ в водном растворе рассмотрены в работах [13, 14]). По этой причине концентрация ПНЦ в опытах не превышала $4 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Ассоциация Ct^+ с H_2An^- и HAn^{2-} , строение и энтальпии образования ассоциатов. Анализ изменений в электронных спектрах выявляет неаддитивность спектральных полос. Она заключается в том, что интенсивность поглощения смеси противоионов систематически меньше, чем суммарное светопоглощение индивидуальных ионов красителей. По мере добавления возрастающих количеств АК к неизменному содержанию цианина наблюдается снижение интенсивности поглощения Ct^+ (рис. 2), более отчетливо — длинноволновой α -полосы (спектры 2–6), достигающее более 40 % от исходного (1). Такая картина свойственна разным начальным концентрациям пинацианола. В подобных случаях снижению поглощения длинноволновой полосы (рис. 2, кривые 2–8) за счет образования ассоциата сопутствует повышение оптической

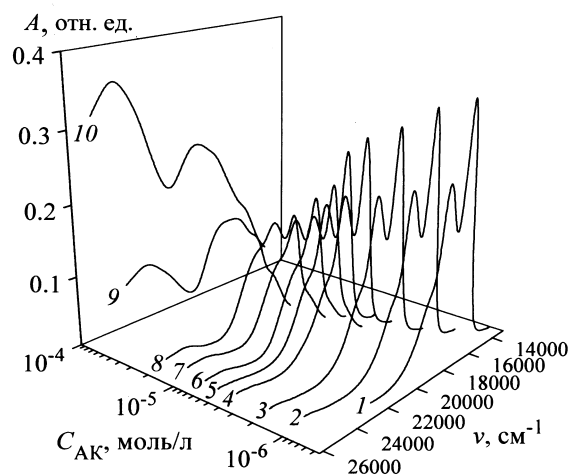


Рис. 2. Зависимость поглощения раствора ПНЦ ($C = 1.7 \cdot 10^{-6}$ моль/л) от концентрации АК, моль/л: $C_{\text{АК}} = 0$ (1), $2.0 \cdot 10^{-6}$ (2), $4.0 \cdot 10^{-6}$ (3), $6.0 \cdot 10^{-6}$ (4), $8.0 \cdot 10^{-6}$ (5), $1.2 \cdot 10^{-5}$ (6), $1.4 \cdot 10^{-5}$ (7), $2.0 \cdot 10^{-5}$ (8), $5.0 \cdot 10^{-5}$ (9), $1.0 \cdot 10^{-4}$ (10). Толщина поглощающего слоя — 1.0 см, pH 3.6. Раствор сравнения — вода.

плотности в более коротковолновой области спектра вследствие увеличения содержания АК в смеси красителей (особенно это видно на кривых 9, 10). Обращает внимание тот факт, что собственное поглощение АК в известных пределах концентраций может быть практически незаметным как визуально, так и инструментально из-за невысоких приведенных выше значений $\epsilon_{\max}$ анионных форм, но гипохромия длинноволновой полосы поглощения ПНЦ даже в этих случаях сказывается ощутимо.

Спектрофотометрическими методами определения состава установлено, что анионы АК могут образовывать с Ct^+ ассоциаты состава $\text{Ct}^+ \cdot \text{H}_2\text{An}^-$ и $(\text{Ct}^+)_2 \cdot \text{HAn}^{2-}$. Мерой устойчивости этих соединений является величина равновесной константы ассоциации K_{as} (фактически термодинамическое значение, поскольку в условиях эксперимента ионная сила растворов близка к нулю), определяемая из закона действующих масс.

Для равновесия $\text{Ct}^+ + \text{H}_2\text{An}^- \rightleftharpoons \text{Ct}^+ \cdot \text{H}_2\text{An}^-$ константа выразится как

$$K_{as} = [\text{Ct}^+ \cdot \text{H}_2\text{An}^-] / (\text{C}_{\text{H}_2\text{An}} - [\text{Ct}^+ \cdot \text{H}_2\text{An}^-])^{-1} \cdot (\text{C}_{\text{Ct}} - [\text{Ct}^+ \cdot \text{H}_2\text{An}^-])^{-1},$$

а для $2\text{Ct}^+ + \text{HAn}^{2-} \rightleftharpoons (\text{Ct}^+)_2 \cdot \text{HAn}^{2-}$:

$$K_{as} = [(\text{Ct}^+)_2 \cdot \text{HAn}^{2-}] / (\text{C}_{\text{HAn}} - [(\text{Ct}^+)_2 \cdot \text{HAn}^{2-}])^{-1} \cdot (\text{C}_{\text{Ct}} - 2[(\text{Ct}^+)_2 \cdot \text{HAn}^{2-}])^{-2},$$

где в квадратных скобках — равновесные концентрации ассоциатов: $[\text{Ct}^+ \cdot \text{H}_2\text{An}^-] = (\epsilon_{\text{Ct}} \cdot \text{C}_{\text{Ct}} \cdot l - A) \cdot (\epsilon_{\text{Ct}} - \epsilon_{as})^{-1} \cdot l^{-1}$ и $[(\text{Ct}^+)_2 \cdot \text{HAn}^{2-}] = (\epsilon_{\text{Ct}} \cdot \text{C}_{\text{Ct}} \cdot l - A) \cdot (2\epsilon_{\text{Ct}} - \epsilon_{as})^{-1} \cdot l^{-1}$; C — начальные молярные концентрации катиона или аниона; l — толщина поглощающего слоя, см; A — оптическая плотность раствора при длине волны λ ; ϵ_{Ct} , ϵ_{as} — коэффициенты молярного поглощения Ct^+ и ассоциата. Нами определено, что для ассоциата однозарядного аниона АК $\lg K_{as} = 6.12 \pm 0.10$ и $\lg K_{as} = 10.92 \pm 0.10$ для ассоциата $(\text{Ct}^+)_2 \cdot \text{HAn}^{2-}$.

Обращает на себя внимание, что ассоциаты АК оказываются устойчивее ассоциатов подобной стехиометрии одно- и двухзарядных анионов незамещенного сульфоталеина — фенолового красного (величины $\lg K_{as}$ равны соответственно 5.83 ± 0.10 и 11.81 ± 0.10 [11]), но уступают по устойчивости пинацианольным ассоциатам ряда бромпроизводных фенолового красного [18]: бромкрезолового зеленого (6.74 ± 0.04 и 12.09 ± 0.09), бромфенолового синего (6.88 ± 0.05 и 13.73 ± 0.10). По-видимому, это связано с тем, что анионы АК имеют

плоскую хромофорную систему, в отличие от пропеллероподобной структуры фенолового красного, и вследствие этого более эффективно взаимодействуют с уплощенной структурой ПНЦ. С другой стороны, устойчивость ассоциатов АК ниже, так как этот ализариновый краситель не содержит, как перечисленные производные фенолсульфоталеина, атомов брома, повышающих гидрофобность аниона и тем самым благоприятствующих усилению катион-анионных взаимодействий.

На рис. 3 изображено вероятное строение ассоциата $\text{Ct}^+ \cdot \text{H}_2\text{An}^-$ (условия расчета: молекулы

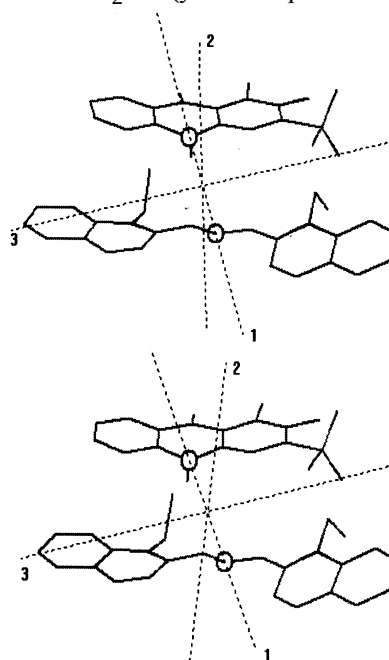


Рис. 3. Строение ассоциата $\text{Ct}^+ \cdot \text{H}_2\text{An}^-$ (стереонизображение).

растворителя отсутствуют; полуэмпирический метод АМ1, градиент сходимости двух последовательных итераций по алгоритму Polak-Ribiere — не более 2 кДж/моль; расстояние между выделенными атомами — 4.4 Å, протяженность Ct^+ в направлении полиметиновой цепи 18.8 Å, протяженность H_2An^- вдоль оси 3—7.5 Å). Обращает внимание копланарное расположение ионов, обуславливающее усиление дисперсионных и π -электронных взаимодействий как движущих сил разнородной ассоциации красителей [1, 19].

На ощутимое катион-анионное взаимодействие указывают результаты расчетов значений энтальпии образования (ΔH_f^0 , стандартные условия) ассоциатов. Для оценки ΔH_f^0 использован

Энергетические характеристики (кДж/моль) ионов и ассоциатов

Метод	Характеристика	Частица				
		Ct ⁺	H ₂ An ⁻	HAn ²⁻	Ct ⁺ ·H ₂ An ⁻	(Ct ⁺) ₂ ·HAn ²⁻
AM1	ΔH_f^0	1076 — 1073	-1052 — -1060	-976 — -985	-193 — -235	448 — 432
	Σ				13 — 24	1161 — 1176
PM3	$\Sigma - \Delta H_f^0$				259 — 206	744 — 713
	ΔH_f^0	980 — 968	-1085 — -1094	-1006 — -1014	-356 — -398	180 — 151
	Σ				-126 — -105	922 — 954
	$\Sigma - \Delta H_f^0$				293 — 230	803 — 742

полуэмпирический метод AM1 как один из расширенных вариантов метода MNDO, а также метод PM3 [20, 21]. Параметризация этих методов выполнена так, чтобы наиболее адекватно воспроизвести экспериментальные значения ΔH_f^0 органических соединений (например, средняя погрешность метода AM1 при вычислении ΔH_f^0 составляет 25 кДж/моль [20]). Следует заметить, что подобные расчеты неэмпирическими методами приводят к погрешностям значений ΔH_f^0 , превышающим 100 кДж/моль даже для небольших молекул. С увеличением числа атомов в молекуле погрешности в вычисленных ΔH_f^0 еще более возрастают и приобретают систематический характер [22]. Использование двух методов расчета связано не столько со стремлением достичь большей достоверности в абсолютных значениях ΔH_f^0 , сколько с необходимостью выяснить, насколько значимы возможные расхождения в них.

На рис. 4 в качестве примера представлены характеристики ионов красителей и ассоциата АК (метод PM3; числа у стрелок обозначают размах варьирования ΔH_f^0 соответствующей частицы). Ионы Ct⁺ и H₂An⁻ характеризуются значениями ΔH_f^0 , равными 980—968 и -1085—-1094 кДж/моль соответственно. Алгебраическая сумма ΔH_f^0 катиона и аниона составляет -126—-105 кДж/моль (энергетический уровень 1) и превышает значение ΔH_f^0 ассоциата Ct⁺·H₂An⁻, равное -356—-398 кДж/моль (уровень 2), на 293—230 кДж/моль.

Энергетические данные об ионах и ассоциатах АК приведены в таблице. Там же даны: Σ — алгебраическая сумма величин ΔH_f^0 соответствующих ионов в ассоциате Ct⁺·H₂An⁻ или (Ct⁺)₂·HAn²⁻, определяемая как $\Sigma = i \cdot \Delta H_f^0$ (катион) + ΔH_f^0 (анион), где i — число катионов в составе ассоциата; разность $\Sigma - \Delta H_f^0$; для каждой характе-

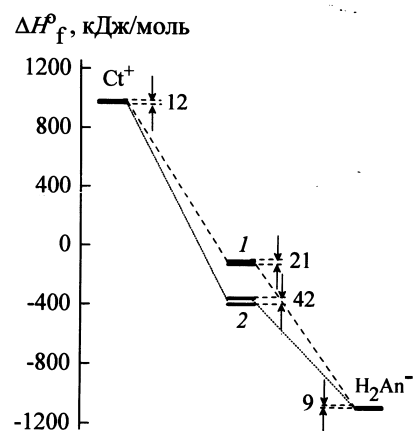


Рис. 4. Значения ΔH_f^0 ионов Ct⁺, H₂An⁻; алгебраической суммы ΔH_f^0 ионов, составляющих ассоциат (1); ΔH_f^0 ассоциата Ct⁺·H₂An⁻ (2).

ристики приведены пределы изменения (размах варьирования). Значения ΔH_f^0 катиона пинацианола практически совпадают с ранее полученными [18] при изучении катион-анионной ассоциации с участием сульфоталеиновых анионов. Обращает на себя внимание вполне удовлетворительное совпадение энтальпии образования анионов и особенно разности $\Sigma - \Delta H_f^0$, установленных двумя методами.

Анализ данных таблицы приводит к выводу, что образование ассоциатов анионов ализаринового красного С энергетически выгодно. Это согласуется с весьма высокими значениями констант ассоциации, определенными экспериментально. Энергетический выигрыш, характеризующийся величиной $\Sigma - \Delta H_f^0$, существенно превышает среднюю погрешность каждого из расчетных методов при вычислении ΔH_f^0 , а также размах варьирования полученных значений ΔH_f^0 . Обнаруженные факты

свидетельствуют в пользу того, что образование ассоциатов в растворах свойственно красителям с уплощенной формой молекулы [1, 14] и наличием π -сопряженных электронных систем, усиливающих дисперсионный вклад взаимодействий, подобно скваранинам [24, 25], спиропиранам [26], пиразинам [27], порфиринам [28] и другим.

Систематическое изучение ассоциатов одно- или двухзарядных анионов АК с катионом пинацианола также показывает, что в ассоциации многоатомных частиц существенную роль, помимо кулоновских, играют π -электронные взаимодействия. Дальнейшее исследование процессов ассоциации предполагает анализ результатов спектральных измерений и данных компьютерного моделирования.

РЕЗЮМЕ. Розглянуто взаємодію між одно- або двохзарядним аніоном алізаринового червоного С та катионом пінаціанолу у водному розчині. Визначено спектральні, рівноважні та енергетичні характеристики асоціатів, які утворюються.

SUMMARY. Interaction has been considered between one or two-charge alizarin red S anion and pinacyanol cation in aqueous solutions. Spectral, equilibrium and energetic properties of associates were determined.

1. Ищенко А.А., Шаповалов С.А. // Журн. прикл. спектроскопии. -2004. -71, № 5. -С. 557—578.
2. Вода: структура, состояние, сольватация. Достижения последних лет / Отв. ред. А.М. Кутепов. -М.: Наука, 2003.
3. Nejati-Yazdinejad M. // Int. J. Food Sci. Technol. -2007. -42, № 12. -P. 1402—1407.
4. Wu F.-Y., Liao W.-S., Wu Y.-M., Wan X.-F. // Spectrosc. Lett. -2008. -41, № 8. -P. 393—398.
5. Wang Z., Liu X., Baeyens W.R.G. et al. // J. Proteome Res. -2008. -7, № 12. -P. 5075—5081.
6. Liu J.-M., Gao H., Li F.-M. et al. // Analyt. Lett. -2010. -43, № 2. -P. 300—311.
7. Nonaka A., Horie S., James T.D., Kubo Y. // Org. Biomol. Chem. -2008. -6. -P. 3621—3625.

8. Hong C. // Chin. J. Spectrosc. Lab. -2004. -21, № 5. -P. 959—961.
9. Rahman N., Afaq N. // Anal. Methods. -2010. -2. -P. 513—518.
10. Шаповалов С.А. // Журн. физ. химии. -2008. -82, № 9. -С. 1685—1691.
11. Шаповалов С.А., Киселева Я.С. // Журн. физ. химии. -2008. -82, № 6. -С. 1105—1110.
12. Шаповалов С.А., Добриян М.А., Сахно Т.В., Киселева Я.С. // Укр. хим. журн. -2008. -74, № 4. -С. 71—76.
13. Шаповалов С.А. // Журн. прикл. химии. -2008. -81, № 7. -С. 1082—1087.
14. Шаповалов С.А., Самойлов Е.А. // Изв. Академии наук. Сер. хим. -2008. -№ 7. С. 1379—1389.
15. Herz A.H. // Photogr. Sci. and Eng. -1974. -18, № 2. -P. 207—215.
16. Адамова Е.М. // Тез. докл. XVI Междунар. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых “Ломоносов” (Москва, 14—17 апреля 2009 г.). -М.: МАКС Пресс, 2009. -С. 1.
17. Cruywagen J.J., Heyns J.B.B., Rohwer E.A. // South African J. Chem. -1999. -52, № 1. -P. 15—19.
18. Шаповалов С.А. // Журн. общ. химии. -2010. -80, № 5. -С. 783—793.
19. Shapovalov S.A., Koval V.L., Chernaya T.A. et al. // J. Braz. Chem. Soc. -2005. -16, № 2. -P. 232—240.
20. Dewar M.J.S., Storch D.M. // J. Amer. Chem. Soc. -1985. -107, № 13. -P. 3898—3902.
21. Stewart J.J.P. MOPAC 2000. User's Manual. -New York: Fujitsu Limited, 2000.
22. Astakhov S.A., Baranov V.I., Gribov L.A. Theory and methods of computational vibronic spectroscopy. -New York: Nova Science Publ., 2008.
23. Кесслер Ю.М., Зайцев А.Л. Сольвофобные эффекты. Теория, эксперимент, практика. -Ленинград: Химия, 1989.
24. Saito K. // J. Phys. Chem. B. -2001. -105, № 19. -P. 4235—4238.
25. Tian M., Furuki M., Iwasa I. et al. // J. Phys. Chem. B. -2002. -106, № 17. -P. 4370—4376.
26. Uznanski P. // Synth. Metals. -2000. -109, № 1—3. -P. 281—285.
27. Peral F., Gallego E. // Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc. -2003. -59, № 6. -P. 1223—1227.
28. Rubires R., Farrera J.-A., Ribo J.M. // Chem. Europ. J. -2001. -7, № 2. -P. 436—446.

Научно-исследовательский институт химии
при Харьковском национальном университете
им. В.Н. Каразина

Поступила 11.02.2011

УДК 546.654'824'681'723'631'682

Ю.О. Тітов, М.С. Слободяник, В.В. Полубінський, М.В. Рожков

ОСОБЛИВОСТІ УТВОРЕННЯ ЧОТИРИШАРОВИХ ПЕРОВСКІТОПОДІБНИХ СПОЛУК $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$ ($\text{B}^{\text{III}} = \text{Ga}, \text{Fe}, \text{Sc}, \text{In}$)

Визначені умови і послідовності фазових перетворень при синтезі сполук $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$ ($\text{B}^{\text{III}} = \text{Ga}, \text{Fe}, \text{Sc}, \text{In}$). Показано, що формування чотиришарової структури $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$ може відбуватися як шляхом трансформації дефектної перовскітної структури фази $\text{LaTi}_{0.6}\text{B}_{0.2}^{\text{III}}\text{O}_{3 \cdot 0.2}\text{O}_3$ у шарувату структуру сполук $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$, так і шляхом "дорощування" в перовскітоподібному блоці тришарового $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ четвертого шару октаедрів перовскітом $\text{LaB}^{\text{III}}\text{O}_3$.

ВСТУП. Інтерес до сполук типу $\text{A}_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$ з шаруватою перовскітоподібною структурою (ШПС) обумовлений тим, що більшість представників цього класу оксидних сполук володіють цінним комплексом електрофізичних та оптичних властивостей, що дозволяє вважати їх одними з найбільш перспективних поліфункціональних матеріалів сучасної техніки [1].

Розробка технологій одержання оксидних матеріалів розпочинається з дослідження умов їх синтезу, зокрема встановлення стадійності та послідовності фазових перетворень при термообробці шихти вихідних компонентів. Саме тому дослідження механізмів їх формування мають не тільки наукове, а й практичне значення.

На відміну від відносно детально вивчених процесів як твердофазного, так і бездифузійного синтезу представників інших сімейств оксидних сполук із ШПС [1—5], основні закономірності формування ШПС сполук типу $\text{A}_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$ досі не встановлені.

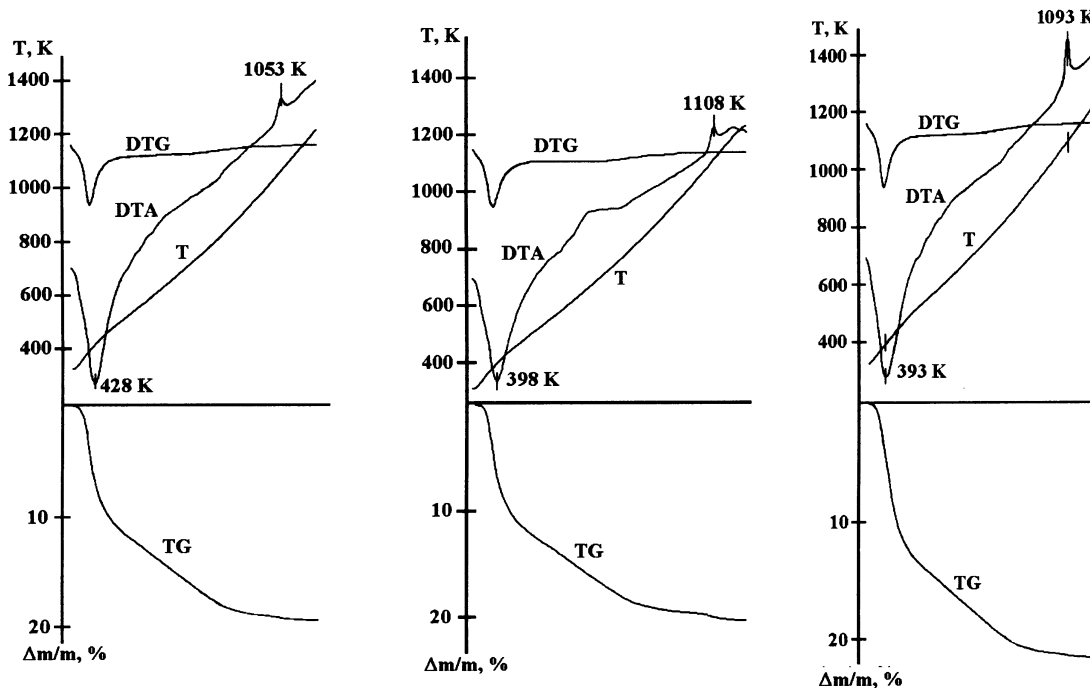
Мета даної роботи — дослідження умов і послідовності фазових перетворень при синтезі чотиришарових ($\text{La}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$, $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{ScO}_{15}$, $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{InO}_{15}$) сполук типу $\text{A}_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$ із систем сумісноосаджених гідроксидів, а також чотиришарового титаногалату $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{GaO}_{15}$ із тришарового титанату $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ та перовскіту LaGaO_3 .

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Як вихідні в роботі використані водні розчини $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, TiCl_4 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ та $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ марок х.ч.. Осади сумісноосаджених гідроксидів (СОГ) одержували шляхом введення суміші розчинів солей у надлишок водного розчину аміаку з рН 8—8.5. Препаратори $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ і LaGaO_3 синтезовані відповідно термообробкою шихти СОГ та механічної суміші La_2O_3 і Ga_2O_3 . Термограві-

метричні дослідження повітряносухих зразків СОГ проводились на дериватографі типу Q-1500 (еталон — Al_2O_3 , швидкість нагріву 10 град/хв). Рентгенографічні дослідження полікристалічних зразків здійснено на дифрактометрі ДРОН-3 ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання з Ni-фільтром). Значення рН розчинів вимірювали на приладі рН-150М.

Термогравіметричне дослідження зразків повітряносухої шихти СОГ із співвідношеннями $\text{La}:\text{Ti}:\text{B}^{\text{III}} = 5:3:1$ ($\text{B}^{\text{III}} = \text{Fe}, \text{Sc}, \text{In}$) (рисунок) показало наявність на їх дериватограмах двох чітких термічних ефектів. Ендоефект при 428 ($\text{B}^{\text{III}} = \text{Fe}$), 398 ($\text{B}^{\text{III}} = \text{Sc}$) та 393 К ($\text{B}^{\text{III}} = \text{In}$) супроводжується втратою маси і обумовлений видаленням води, яке відбувається в одну стадію. Ступінчастого виділення води з подальшим відщепленням гідроксильних груп, як це спостерігається у індивідуальних гідроксидів РЗЕ, не зафіксовано. Екзоефект при 1053 ($\text{B}^{\text{III}} = \text{Fe}$), 1108 ($\text{B}^{\text{III}} = \text{Sc}$) та 1093 К ($\text{B}^{\text{III}} = \text{In}$) згідно з даними рентгенофазового аналізу відноситься до кристалізації первинного кристалічного продукту і є характерним для вибухового механізму кристалізації. Нижче цих температур продукт динамічного режиму термообробки шихти СОГ є рентгеноаморфним. Слабкий екзотермічний ефект при 698 К на дериватограмі La-, Ti-, Sc-вмісної шихти (рисунок) зумовлений, очевидно, екзотермічним розкладом домішки нітрату амонію, адсорбованого спільноосадженими гідроксидами, оскільки термооброблені при 570—770 К зразки є рентгеноаморфними.

Дані термогравіметрії і рентгенографічного дослідження продуктів динамічного режиму термообробки СОГ свідчать про те, що утворення первинного кристалічного продукту при нагріванні СОГ лантану, титану та B^{III} (Fe, Sc, In) відбувається без стадії виділення вільних оксидів, а процес



Дериватограми повітряносухої шихти СОГ зі співвідношеннями La:Ti:Fe = 5:3:1 (а); La:Ti:Sc = 5:3:1 (б); La:Ti:In = 5:3:1 (в).

дегідратації СОГ має індивідуальний характер і відрізняється від зневоднення суміші гідроксидів.

Рентгенографічне дослідження продуктів послідовної термообробки зразків шихти СОГ із співвідношенням La:Ti:B^{III} = 5:3:1 (B^{III} = Fe, Sc, In) показало, що первинним кристалічним продуктом прожарювання є фаза із структурою типу кубічного перовскіту (табл. 1). Виходячи із співвідношення елементів у вихідній шихті та однофазності первинного кристалічного продукту, склад цієї фази відповідає формулі $\text{LaTi}_{0.6}\text{B}_{0.2}^{\text{III}}\text{O}_{3.2}$ і свідчить про наявність дефектів у В-позиціях структури кубічного перовскіту. Температурні інтервали утворення первинних Sc- та In-вмісних кристалічних фаз (табл. 1) дещо нижчі температур екзофектів їх кристалізації, що пояснюється суттєво більшим часом витримки зразка СОГ при ізотермічному режимі термообробки.

Сильне уширення дифракційних піків зразків первинного продукту кристалізації шихти СОГ вказує на їх дрібнодисперсність, а також не виключає наявності в них суттєвих напруг. Відсутність на дифрактограмах $\text{LaTi}_{0.6}\text{B}_{0.2}^{\text{III}}\text{O}_{3.2}$ надструктурних відбиттів вказує на статистичний розподіл атомів титану, B^{III} і вакансій у В-позиції дефектної перовскітної структури і на відсутність

закономірних деформацій кисневооктаедричного каркасу.

Наявність досить значної кількості дефектів по Шотткі обумовлює напруженість і термічну нестійкість дефектної перовскітної структури фази $\text{LaTi}_{0.6}\text{B}_{0.2}^{\text{III}}\text{O}_{3.2}$ (B^{III} = Fe, Sc, In). Подальше підвищення температури термообробки первинної кристалічної фази приводить до її трансформації у ШПС сполук типу $\text{A}_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$ з утворенням відповідно чотиришарових $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$, $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{ScO}_{15}$ та $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{InO}_{15}$ (табл. 1). Зазначена трансформація включає перевпорядкування дефектів і розбивку структури дефектного перовскіту на чотиришарові перовскітоподібні блоки та розпочинається при $T > 1470 \text{ K}$ (B^{III} = Fe, Sc) і $T > 1270 \text{ K}$ (B^{III} = In). З ростом температури кількісний вміст $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$ поступово зростає, однак у випадку B^{III} = Fe, Sc для повного завершення синтезу при послідовному режимі термообробки необхідні температури більші 1670 K. В той же час режим послідовної термообробки дозволяє одержувати однофазний зразок $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{InO}_{15}$ вже при $T = 1470 \text{ K}$.

Виходячи з даних якісного і кількісного рентгенофазового аналізу (табл. 1), процеси утворення $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$ (B^{III} = Fe, Sc, In) з шихти СОГ можна відобразити наведеними нижче схемами.

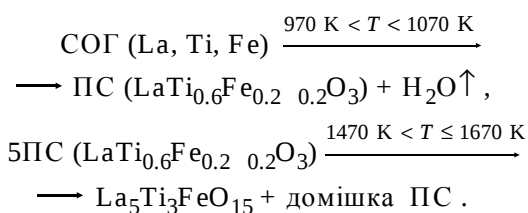
Т а б л и ц я 1

Фазовий склад кристалічних продуктів послідовної ($\tau = 2$ год) термообробки СОГ із співвідношенням $\text{La}:\text{Ti}:\text{B}^{\text{III}} = 5:3:1$ ($\text{B}^{\text{III}} = \text{Fe}, \text{Sc}, \text{In}$) та періоди кристалічної ґратки утворених фаз

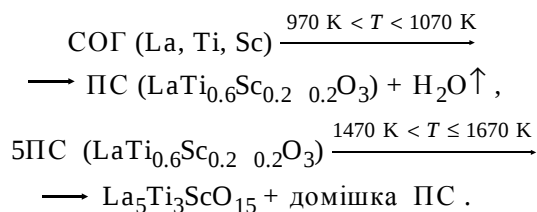
T, K	Фазовий склад* і періоди кристалічної ґратки (нм)		
	$\text{La}:\text{Ti}:\text{Fe} = 5:3:1$	$\text{La}:\text{Ti}:\text{Sc} = 5:3:1$	$\text{La}:\text{Ti}:\text{In} = 5:3:1$
970	Рентгеноаморфний	Рентгеноаморфний	Рентгеноаморфний
1070	ПС ($a = 0.3914$ (4))	ПС ($a = 0.3945$ (2))	ПС ($a = 0.3971$ (1))
1170	ПС ($a = 0.3922$ (4))	ПС ($a = 0.3947$ (4))	ПС ($a = 0.3984$ (2))
1270	ПС ($a = 0.39199$ (30))	ПС ($a = 0.3927$ (4))	ПС ($a = 0.3978$ (2))
1370	ПС ($a = 0.39304$ (69))	ПС ($a = 0.3956$ (2))	ПС ($a = 0.3973$ (2)) + домішка $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{InO}_{15}$
1470	ПС ($a = 0.3921$ (2))	ПС ($a = 0.3947$ (2))	$\text{La}_5\text{Ti}_3\text{InO}_{15}$ ($a = 0.5632$ (2), $c = 1.1066$ (7))
1520	$\text{La}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ ($a = 0.5559$ (6), $c = 1.093$ (2)) + домішка ПС ($a = 0.39300$ (9))	ПС ($a = 0.3950$ (2)) + $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{ScO}_{15}$ ($a = 0.5598$ (4), $c = 1.1013$ (7))	$\text{La}_5\text{Ti}_3\text{InO}_{15}$ ($a = 0.5633$ (3), $c = 1.1054$ (4))
1570	$\text{La}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ ($a = 0.5553$ (5), $c = 1.092$ (2)) + домішка ПС ($a = 0.3929$ (2))	ПС ($a = 0.3960$ (1)) + $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{ScO}_{15}$ ($a = 0.5599$ (3), $c = 1.1012$ (8))	$\text{La}_5\text{Ti}_3\text{InO}_{15}$ ($a = 0.5632$ (2), $c = 1.1043$ (5))
1670	$\text{La}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ ($a = 0.5555$ (3), $c = 1.094$ (1)) + сліди ПС ($a = 0.3926$ (6))	$\text{La}_5\text{Ti}_3\text{ScO}_{15}$ ($a = 0.5600$ (3), $c = 1.1012$ (9)) + домішка ПС ($a = 0.3956$ (4))	—

* У табл. 1 і 2 на першому місці вказана основна фаза, інші — в порядку зменшення їх вмісту.

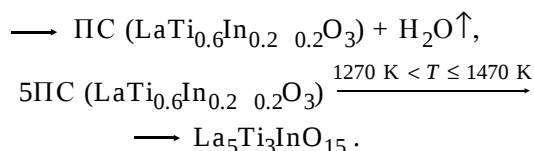
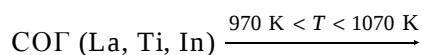
Послідовність утворення $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ з СОГ зі співвідношенням $\text{La}:\text{Ti}:\text{Fe} = 5:3:1$ (схема 1):



Послідовність утворення $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{ScO}_{15}$ з СОГ зі співвідношенням $\text{La}:\text{Ti}:\text{Sc} = 5:3:1$ (схема 2):



Послідовність утворення $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{InO}_{15}$ із СОГ зі співвідношенням $\text{La}:\text{Ti}:\text{In} = 5:3:1$ (схема 3):



На підставі одержаних даних про особливості синтезу $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$ ($\text{B}^{\text{III}} = \text{Fe}, \text{Sc}$) із шихти СОГ нами був зроблений висновок, що оптимальним режимом їх синтезу є “ударна” термообробка шихти СОГ, при якій висушена при 370 К шихта СОГ вноситься безпосередньо у піч, нагріту до $T > 1470$ К. Такий режим термообробки заважає утворенню значних кількостей проміжних фаз $\text{LaTi}_{0.6}\text{B}_{0.2}^{\text{III}}\text{O}_{3.2}$ і збільшує швидкість трансформації їх дефектної перовскітної структури у ШПС сполук типу $\text{A}_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$. Дійсно, “ударна” термообробка $\text{La}, \text{Ti}, \text{Fe}(\text{Sc})$ -вмісної шихти СОГ при 1670 К протягом 2 год дозволила одержати однофазні сполуки $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$ ($\text{B}^{\text{III}} = \text{Fe}, \text{Sc}$) із чотиришаровою ШПС.

Крім визначення послідовностей фазових перетворень при синтезі сполук типу $\text{La}_n\text{Ti}_3\text{B}_{n-4}^{\text{III}}\text{O}_{3n}$ із систем хімічно зв'язаних СОГ, безсумнівний ін-

терес становило також дослідження особливостей механізмів синтезу сполук цього типу при застосуванні твердофазної дифузійної технології їх синтезу. Оскільки з кристалохімічної точки зору утворення чотиришарових сполук $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$ можна уявити як „дорощування” в перовскітоподібному блоці тришарового $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ четвертого шару октаедрів перовскітом $\text{LaB}^{\text{III}}\text{O}_3$, ми спробували перевірити можливість синтезу чотиришарового $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{GaO}_{15}$, виходячи із тришаро-

Т а б л и ц я 2

Фазовий склад кристалічних продуктів послідовної ($\tau = 2$ год) термообробки шихти прекурсорів із співвідношенням $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} : \text{LaGaO}_3 = 1:1$ та періоди кристалічної ґратки утворених фаз

T, K	Фазовий склад і періоди кристалічної ґратки (нм)
1270	$\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($a = 0.5556$ (2), $c = 2.620$ (1)) + LaGaO_3 ($a = 0.3893$ (2))
1370	$\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($a = 0.5555$ (2), $c = 2.620$ (1)) + LaGaO_3 ($a = 0.38935$ (8))
1470	$\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($a = 0.5551$ (2), $c = 2.618$ (1)) + LaGaO_3 ($a = 0.38907$ (8))
1520	$\text{La}_5\text{Ti}_3\text{GaO}_{15}$ ($a = 0.5550$ (2), $c = 1.1022$ (8)) + $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($a = 0.5552$ (3), $c = 2.618$ (1)) + LaGaO_3 ($a = 0.3893$ (1))
1570	$\text{La}_5\text{Ti}_3\text{GaO}_{15}$ ($a = 0.5550$ (2), $c = 1.1029$ (6))

вого $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ та перовскіту LaGaO_3 . Наведені в табл. 2 результати підтвердили наші припущення щодо можливості реалізації при $1470 \text{ K} < T < 1570 \text{ K}$ саме такого механізму утворення чотиришарової перовскітоподібної структури титаногалатану: $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} + \text{LaGaO}_3 \rightarrow \text{La}_5\text{Ti}_3\text{GaO}_{15}$.

Таким чином, результати проведених досліджень дозволили встановити послідовності фазових перетворень та визначити умови синтезу чотиришарових сполук типу $\text{A}_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$ складу $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$ ($\text{B}^{\text{III}} = \text{Ga, Fe, Sc, In}$).

Одержані дані показують, що формування чотиришарової ШПС сполук $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$ може відбуватися як шляхом трансформації дефектної перовскітної структури фази $\text{LaTi}_{0.6}\text{B}_{0.2}^{\text{III}}\text{O}_{0.2}\text{O}_3$ у ШПС сполук $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$, так і шляхом „дорощування” в перовскітоподібному блоці тришарового $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ четвертого шару октаедрів перовскітом $\text{LaB}^{\text{III}}\text{O}_3$.

РЕЗЮМЕ. Определены условия и последовательности фазовых превращений при синтезе соединений $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$ ($\text{B}^{\text{III}} = \text{Ga, Fe, Sc, In}$). Показано, что формирование четырехслойной структуры $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$ может происходить как посредством трансформации дефектной перовскитной структуры фазы $\text{LaTi}_{0.6}\text{B}_{0.2}^{\text{III}}\text{O}_{0.2}\text{O}_3$ в слоистую структуру соединений $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$, так и путем „дорастивания” в перовскитоподобном блоке трехслойного $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ четвертого слоя октаэдров перовскитом $\text{LaB}^{\text{III}}\text{O}_3$.

SUMMARY. The conditions and sequences of phase transformations at synthesis of compounds $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$ ($\text{B}^{\text{III}} = \text{Ga, Fe, Sc, In}$) have been determined. It is shown, that formation of four-slabs structure $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$ can occur as by transformation of defective perovskite structures of phase $\text{LaTi}_{0.6}\text{B}_{0.2}^{\text{III}}\text{O}_{0.2}\text{O}_3$ in layered structure of compounds $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$ and by "grow" in perovskite-like block of three-layer $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ the fourth layer of octahedron by perovskite $\text{LaB}^{\text{III}}\text{O}_3$.

1. Lichtenberg F., Herrnberge A., Wiedenmann K. // Progress in Solid State Chemistry. -2008. -36, № 4. -Р. 253—387.
2. Щербакова Л.Г., Мамсурова Л.Г., Суханова Г.Е. // Успехи химии. -1979. -48, № 3. -С. 423—447.
3. Стефанович С.Ю., Захаров Н.А., Веневцев Ю.Н. Сегнетоэлектрики $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ со слоистой перовскитоподобной структурой. -М.: Изд-во НИИ технико-экономических исследований, 1978.
4. Александров К.С., Безносиков Б.В. Перовскиты. Настоящее и будущее. -Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004.
5. Schaak R.E., Mallouk T.E. // Chem. Mater. -2002. -14, № 4. -Р. 1455—1471.

УДК 546.185.682.723.763

О.П. Іваненко, П.Г. Нагорний, Р.С. Бойко, З.І. Корнієнко

**СИНТЕЗ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ ЗАМІЩЕННЯ В СИСТЕМІ $K_2O-P_2O_5-In_2O_3-M^{III}_2O_3$,
ДЕ $M^{III} — Cr, Fe, Mn$**

Синтезовано методом розчин-розплаву ряд твердих розчинів заміщення в сполуці $K_3In(PO_4)_2$, із заміщенням індію на хром, ферум та манган. Показано, що заміщення індію на хром проходило в межах від 0.19 до 0.54, для феруму — від 0.10 до 0.54, для мангану — від 0.032 до 0.091. За допомогою ІЧ-спектроскопії доведено наявність у сполуці ортофосфатного аніона, а ступінь окиснення перехідних металів, який для всіх становив $3+$, підтверджено електронною спектроскопією дифузного відбиття.

Сполуки з різними фосфатними угрупованнями уже понад 50 років привертають до себе увагу науковців усього світу. Це пояснюється досить просто — фосфати знайшли своє застосування в багатьох галузях народного господарства, від мінеральних добрив до речовин з цінними фізико-хімічними властивостями, із застосуванням в лазерній техніці в якості робочого тіла, мікроелектроніці. Значний вклад в дослідження фосфатів було зроблено саме на основі подвійних солей типу $M^I M^{III} P_2 O_7$, $M^I M^{II} PO_4$, $M^I M^{IV} (PO_4)_3$, $M^I_3 M^{III}_2 (PO_4)_3$, $M^I_3 M^{III} (PO_4)_2$ та інших. Серед великої кількості синтезованих фосфатних сполук можна виділити найбільш цікаві з прикладної точки зору сполуки — подвійні ортофосфати цирконію та лужних металів, які мають перспективи використання в якості твердих іонних провідників у приладах перетворення енергії та інформації, кераміки з низьким тепловим розширенням, матриць для включення та хімічної стабілізації радіоактивних відходів [1—3]. Цікавим типом сполук з фізико-хімічної точки зору є сполуки складу $M^I M^{IV} PO_4$. Найвідомішим його представником є $KTiOPO_4$, який знайшов своє практичне використання в лазерній енергетиці. Вперше ця сполука була синтезована Овуардом [4].

Неперервний прогрес технічного оснащення людини вимагає пошуку все нових речовин з кращими, ніж є на даний час, фізико-хімічними властивостями. Однією з методик вирішення даного питання є удосконалення уже існуючих матеріалів, а саме за допомогою внесення в їх матриці різних домішок та створення твердих розчинів на основі відомих матриць.

У даному повідомленні представлено дослідження твердих розчинів на основі синтезованого раніше подвійного ортофосфату індію та калію

[5] із заміною тривалентного металу в каркасі на ферум, хром та манган (III).

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Для дослідження використовували метафосфат калію (KPO_3) та дифосфат калію ($K_4P_2O_7$), які отримували з калію дигідрофосфату (KH_2PO_4) та калію гідрофосфату (K_2HPO_4) кваліфікації ч.д.а. помірним нагріванням на газовому пальнику до видалення основної маси води та наступним прокалюванням у муфельній печі при $800\text{ }^\circ\text{C}$, оксид індію (III) (х.ч.), оксид хрому (III) (х.ч.), оксид феруму (III) (х.ч.), оксид мангану (III) (ч.).

Синтез твердих розчинів проводили методом спонтанної кристалізації з розчин-розплаву системи $K_2O-P_2O_5-In_2O_3-M^{III}_2O_3$, де $M^{III} — Fe, Cr, Mn$, у температурному інтервалі $600—1100\text{ }^\circ\text{C}$. Мольне співвідношення K_2O/P_2O_5 становило 1.4. Вихідна сумарна кількість оксидів тривалентних металів становила 20 % мас.

Розраховані кількості компонентів шихти перетирали в фарфоровій ступці до однорідної маси та переносили у платинові тиглі, які ставили у шахтну піч СШОЛ-116 з автоматичним регулятором швидкості підйому та зниження температури РИФ-101. Одержані розчин-розплави витримували при $1000—1100\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 2—6 год при періодичному перемішуванні до повної гомогенізації. Витриманий таким чином розплав охолоджували до початку кристалізації зі швидкістю $50\text{ }^\circ\text{C}/\text{год}$, після чого зменшували швидкість охолодження до $10—20\text{ }^\circ\text{C}/\text{год}$. Після закінчення процесу кристалізації розплави зливали на мідний лист для швидкого охолодження. Кристалічну фазу відмивали від залишків скла розбавленими розчинами (5—10 % мас.) мінеральних кислот (HCl , HNO_3 , H_2SO_4). Отримані таким чином тверді фази аналізували на вміст тривален-

тних металів та фосфору.

Визначення фосфору проводили по методиці [6]. Індій, хром і ферум визначали експрес-методом [7], манган — за методикою [8].

Одержані сполуки досліджували за допомогою рентгенофазового аналізу, ІЧ- та електронної спектроскопії. Дифрактограми полікристалів реєстрували на дифрактометрі Дрон-3.0 (CuK α -випромінювання, швидкість зйомки — 2 град/хв). Параметри кристалічної ґратки уточнювали, використовуючи програму INDEX. ІЧ-спектри зразків знімали на приладі UR-10 у таблетках з KBr в області 400—1600 см⁻¹. Електронні спектри полікристалічних зразків знімали на двопробеному спектрофотометрі Specord M-40 у діапазоні хвильових чисел 30000—12000 см⁻¹.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ. При дослідженні системи K₂O—P₂O₅—In₂O₃—M^{III}₂O₃ з мольним відношенням калію до фосфору, рівним 1.4, і вихідним масовим співвідношенням тривалентних металів у шихті 20 %, масове відношення оксиду індію до оксиду тривалентного металу (хром, ферум, манган) змінювалось у межах від 6 до 0.17. Було отримано ряд твердих розчинів із загальною формулою K₃In_{1-x}M^{III}_x(PO₄)₂, де M^{III} — Cr, Mn, Fe. Параметр *x* варіювався: для хрому — від 0.19 до 0.54, для феруму — від 0.10 до 0.54, для мангану — від 0.032 до 0.091 (табл. 1).

Кристали з ферумом мають вигляд голок, сполуки з хромом — пластинок, а з манганом — паралелепіпедів для K₃In_{0.968}Mn_{0.032}(PO₄)₂ та пластинок для K₃In_{0.947}Mn_{0.053}(PO₄)₂. Сполуки з хромом забарвлені в зелений колір, з манганом — червоно-фіолетові, з ферумом — безбарвні.

В ІЧ-спектрах твердих розчинів K₃In_{1-x}M^{III}_x(PO₄)₂ (M^{III} — Cr, Mn, Fe) чітко виражені чотири основні коливання PO₄³⁻-аніона: валентні симетричні при 980 см⁻¹, валентні асиметричні з частотами поглинання 1050, 1100, 1110 см⁻¹. Деформаційні двічі вироджені коливання спостерігаються при 410 та 450 см⁻¹, деформаційні тричі вироджені асиметричні коливання в діапазоні 510—650 см⁻¹.

Аналіз спектрів дифузного відбиття отриманих сполук вказує на те, що хром, ферум і манган знаходяться в ступені окиснення +3. Ступінь окиснення +3 для хрому підтверджується переходами ²T_{2g} та ²E_g — 15000 см⁻¹, ⁴T_{2g} — 22000 см⁻¹, ⁴T_{1g} — 32000 см⁻¹. Ступінь окиснення +3 для феруму підтверджується переходами ⁴T₁ → ⁶A₁ (в області 12000—13500 см⁻¹), ⁴T_{2g} → ⁶A_{1g} (17500—18500 см⁻¹), ⁴A_{1g} ⁴E_g (24000—24600 см⁻¹) полоси поглинання

Т а б л и ц я 1

Умови синтезу твердих розчинів на основі подвійного ортофосфату калію та індію

Me	Вихідне відношення In ₂ O ₃ /M ₂ ^{III} O ₃ , % мас.	Отримані сполуки	t _{кр} , °C
Cr	6.5	K ₃ In _{0.81} Cr _{0.19} (PO ₄) ₂	825
	2.75	K ₃ In _{0.69} Cr _{0.31} (PO ₄) ₂	825
	1.5	K ₃ In _{0.46} Cr _{0.54} (PO ₄) ₂	900
Fe	6.5	K ₃ In _{0.90} Fe _{0.10} (PO ₄) ₂	900
	2.75	K ₃ In _{0.85} Fe _{0.15} (PO ₄) ₂	770
	1.5	K ₃ In _{0.77} Fe _{0.23} (PO ₄) ₂	725
	0.5	K ₃ In _{0.46} Fe _{0.54} (PO ₄) ₂	800
Mn	6.5	K ₃ In _{0.968} Mn _{0.032} (PO ₄) ₂	1000
	2.75	K ₃ In _{0.947} Mn _{0.053} (PO ₄) ₂	810
	1.5	K ₃ In _{0.909} Mn _{0.091} (PO ₄) ₂	830

в області 27000—33000 см⁻¹ зв'язані з переносом заряду. Ступінь окиснення +3 для мангану підтверджується переходами ⁵E_g → ⁵T_{2g} (полоси в інтервалі 16000—20000 см⁻¹). Переходи при більш високих енергіях (26000—30000 см⁻¹) відповідають полосам переносу заряду. Таке віднесення смуг в електронних спектрах узгоджується з літературними даними [9] (рис. 1).

Однофазність отриманих сполук визначали рентгенофазовим методом аналізу. За даними цього методу уточнено параметри кристалічних ґраток, встановлено, що вони належать до моноклінної сингонії. пр.гр. C2/c (табл. 2). На основі

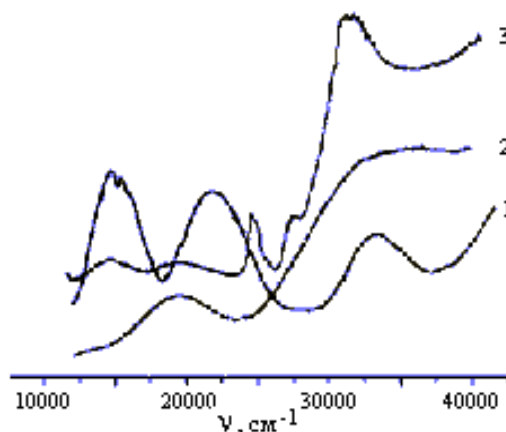


Рис. 1. Електронні спектри дифузного відбиття отриманих твердих розчинів: 1 — Cr; 2 — Mn; 3 — Fe.

Т а б л и ц я 2

Параметри кристалічних ґраток отриманих твердих розчинів

Сполука	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	β, град
	нм			
K ₃ In _{0.90} Fe _{0.10} (PO ₄) ₂	1.5617	1.1192	0.9723	90.31
K ₃ In _{0.85} Fe _{0.15} (PO ₄) ₂	1.5619	1.1136	0.9734	90.34
K ₃ In _{0.77} Fe _{0.23} (PO ₄) ₂	1.5580	1.1229	0.9696	90.61
K ₃ In _{0.46} Fe _{0.54} (PO ₄) ₂	1.5610	1.1195	0.9711	90.38
K ₃ In _{0.81} Cr _{0.19} (PO ₄) ₂	1.5603	1.1182	0.9704	90.23
K ₃ In _{0.69} Cr _{0.31} (PO ₄) ₂	1.5581	1.1126	0.9691	90.24
K ₃ In _{0.46} Cr _{0.54} (PO ₄) ₂	1.5596	1.1181	0.9702	90.23
K ₃ In _{0.968} Mn _{0.032} (PO ₄) ₂	1.5629	1.1186	0.9702	90.24
K ₃ In _{0.947} Mn _{0.053} (PO ₄) ₂	1.5661	1.1174	0.9717	90.09
K ₃ In _{0.909} Mn _{0.091} (PO ₄) ₂	1.5620	1.1219	0.9688	90.21

цих даних побудовано залежність зміни параметру кристалічної ґратки від вмісту трьохвалентного металу (M^{III}) і показано, що дані залежності підкоряються правилу Вегарда.

ВИСНОВКИ. Утворення широкого спектру твердих розчинів заміщення складу $K_3In_{1-x}M^{III}_x(PO_4)_2$, де M^{III} — Fe, Cr, можна пояснити ізоstrukturністю подвійних фосфатів калію та індію, які використовували як матрицю, і відповідних подвійних фосфатів хрому та феруму, і близькими іонними радіусами хрому та феруму з іонним радіусом індію. Утворення твердих розчинів з манганом відбувається в малих діапазонах значення *x*. Це можна пояснити неізоstrukturністю відповідних подвійних фосфатів індію і мангану, збільшення іонного радіусу мангану та незначною кількістю Mn^{3+} у розчинах-розплавах при температурі синтезу.

РЕЗЮМЕ. Методом раствор-расплава синтезирован ряд твердых растворов замещения на основании соединения $K_3In(PO_4)_2$, с замещением индия на хром, железо, марганец. Показано, что замещение индия на хром осуществлялось в диапазоне от 0.19 до 0.54, для железа — от 0.10 до 0.54, для марганца — от 0.032 до 0.091. С помощью ИК-спектроскопии доказано наличие в соединении ортофосфатного аниона, а степень окисления переходных металлов, которая для всех была равна $3+$, подтверждена электронной спектроскопией.

SUMMARY. The method of solution-melt synthesized a series of substitutional solid solutions based on compounds $K_3In(PO_4)_2$, substitution of indium for chromium, iron, manganese. Demonstrated that the substitution of indium for chromium was carried out in a range from 0.19 to 0.54, for iron — from 0.10 to 0.54, for manganese — from 0.032 to 0.091. With the help of infrared spectroscopy proved the presence of a compound orthophosphate anion. Electron spectroscopy was confirmed by the oxidation of transition metals, which all were $3+$.

1. Catti M., Stramare S. // Solid State Ionics. -2000. -136-137. -P. 489—494.
2. Winand J.M., Rulmont A., Tarte P. // J. Solid State Chem. -1991. -93. -P. 341—349.
3. Петьков В.И., Орлова А.И. // Неорган. материалы. -2003. -39, №10. -С. 1177—1188.
4. Gmelin Handburg // Comple rendus. -1980. -41, № III. -P. 117—179.
5. Zhizhin M. G., Filaretov A.A., Olenov A.V. et al. // Crystallography Reports. -2002. -47, № 5. -P. 773—782.
6. Гиллебрандт В.Ф., Лендель Г.Э. Практическое руководство по неорганическому анализу. -М.: Химия, 1996.
7. Иваненко А.П., Нагорный П.Г., Корниенко З.И. и др. // Журн. аналит. химии. -2007. -62, № 12. -С. 1293—1296.
8. Бабко А.К., Пилипенко А.Т. Колориметрический анализ. -Киев: Госхимиздат, 1951.
9. Ливер Э. Электронные спектры неорганических соединений. -М.: Мир, 1987.

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ
Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшла 14.12.2010

ВЗАЄМОДІЇ ДЕЯКИХ *d*- ТА *f*-МЕТАЛІВ ШОСТОГО ПЕРІОДУ У РОЗПЛАВАХ Fe—Ni—S

Методом ізоперіболічної калориметрії визначено парціальні ентальпії змішування *d*- та *f*-металів VI періоду в рідких сплавах Fe—Ni—S—M при 1870 К. Встановлено, що перші порції більшості вивчених металів розчиняються з великими екзотермічними ефектами. Це обумовлено взаємодією цих металів з розчищеною сіркою. Результати підтверджено даними рентгеноспектрального мікроаналізу.

ВСТУП. Широке застосування сплавів у народному господарстві потребує розробки наукових основ одержання металічних матеріалів, які характеризуються комплексом заданих властивостей. Якість одержаних матеріалів залежить від вмісту в них кисню, фосфору, сірки та інших неметалів, наявність яких погіршує їх властивості за рахунок утворення неметалічних включень — пор, тріщин, зниження пластичності і ковкості. Великого значення в зв'язку з цим набувають операції, що дозволяють знижувати вміст розчинених шкідливих домішок — розкиснення, десульфурація і т.п. Особливо важливим для цих процесів стає пошук елементів, введення невеликих кількостей яких знижує активність газів, сірки, не погіршуючи при цьому тепло- і електропровідності, механічних властивостей.

Для вирішення цих проблем перспективним є термодинамічний метод, який не потребує знань мікроскопічних параметрів об'єктів і природи сил, що існують між частками і обумовлюють їх властивості. Знання термодинамічних властивостей речовин, розчинів дозволяють прогнозувати напрям і межу перебігу хімічних процесів, уточнювати діаграми стану відповідних систем, судити про якість створюваних теорій розчинів, розширювати уявлення про природу розплавів і взаємодію в них. За допомогою одержуваних цим методом характеристик сплавів стає можливим вибір оптимальних режимів ряду технологічних процесів — розкиснення металів і сплавів, різних способів зварювання, простого і комплексного легування, десульфурації і т.п.

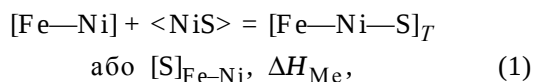
ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. У світлі викладеного вище великого значення набуває вивчення впливу ряду *d*- та *f*-металів на термодинамічні властивості розчищеної в рідких сірковмісних сплавах, близьких за складом до інвару (64 % мас. Fe—36 % мас. Ni) та харак-

теру взаємодії в цих системах з метою прогнозування десульфуруючої здатності елементів у них.

Термохімічні властивості безпосередньо пов'язані з енергією міжчасткової взаємодії компонентів у рідких сплавах, тому в якості методу дослідження був вибраний метод калориметрії.

Калориметрія є широковживаним методом при вивченні сплавів. Найважливішим параметром калориметричних досліджень є вимірювання зміни температури в результаті утворення сполук, сплавів, розчинів. Існує декілька режимів калориметричних вимірювань. У даній роботі теплові ефекти сплавоутворення визначали в ізоперіболічному режимі в калориметрі з однією реєструючою термопарою. Калориметр калібрували чистими залізом та нікелем або $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корундом). Сірку у рідкий сплав заліза з нікелем при температурі 1870 ± 5 К вводили у вигляді сульфиду нікелю з таким розрахунком, щоб її вміст складав 0.24 % мас. Сульфід нікелю одержували сплавленням стехіометричних кількостей нікелю і сірки у вакуумованій кварцевій ампулі. Стехіометричність одержаного сульфиду нікелю підтверджена даними хімічного і рентгенофазового аналізів. Порошкоподібний сульфід нікелю засипали в ампули із нікелевої фольги і вводили у вихідний розплав інвару. Кількість нікелевої фольги враховували при обчисленнях термохімічних властивостей досліджуваних розплавів.

За термографічними кривими, одержаними при додаванні сульфиду нікелю у розплав $\text{Fe}_{0.64}\text{Ni}_{0.36}$ розраховували парціальні ентальпії змішування сірки. В основі розрахунків лежить застосування закону Гесса до процесу:



де $\langle \rangle$, $[\]$ — речовина і сплави в твердому і рідкому стані.

Це рівняння можна розписати на окремі стадії, що відбуваються при переході твердого сплаву системи Fe—Ni у рідкий стан, розчиненні у ньому сірки і взаємодії її з компонентами розплаву:

$$\langle \text{NiS} \rangle_{298} = \langle \text{Ni} \rangle_{298} + \{ \text{S} \}_{298}, \quad \Delta H_2; \quad (2)$$

$$\langle \text{Ni} \rangle_{298} = (\text{Ni})_{T_{\text{досл}}}, \quad \Delta H_3; \quad (3)$$

$$(\text{Ni})_{T_{\text{досл}}} = [\text{Ni}]_{T_{\text{досл}}}, \quad \Delta H_4; \quad (4)$$

$$(\text{Fe})_{T_{\text{досл}}} = [\text{Fe}]_{T_{\text{досл}}}, \quad \Delta H_5; \quad (5)$$

$$\{ \text{S} \}_{298} = \{ \text{S} \}_{T_{\text{досл}}}, \quad \Delta H_6; \quad (6)$$

$$\{ \text{S} \}_{T_{\text{досл}}} = [\text{S}]_{T_{\text{досл}}}, \quad \Delta H_7, \quad (7)$$

де { }, (), < >, / — газоподібний, рідкий, твердий стан речовини, а також речовина у розчиненому стані відповідно.

Ентальпію реакції (1) розраховували за величиною площі фігури теплообміну, що одержується при скиданні зразків сульфиду нікелю у калориметричну ванну. В основі цих розрахунків лежить рівняння теплового балансу Тіана:

$$(\Delta H_T)_i = -n_i \Delta H_{i,298}^{T_{\text{досл}}} \pm k \int_0^{\tau} \Delta T d\tau,$$

де $(\Delta H_T)_i$ — теплота розчинення i -го зразка; n_i — кількість молів i -го компонента; $H_{i,298}^{T_{\text{досл}}} = H_{T_{\text{досл}}}^0 - H_{298}^0$; k — коефіцієнт теплообміну калориметра, який визначали шляхом скидання зразків заліза, нікелю або лейкосапфіру у розплав 64 % мас. Fe—36 % мас. Ni; ΔT — зміна температури калориметричної ванни, яка відбувається при додаванні зразка; τ — час розчинення зразка.

Як і слід було очікувати, всі одержані парціальні ентальпії змішування d - та f -металів є від'ємними величинами (таблиця). Тобто розплави утворюються з виділенням теплоти, що узгоджується з [1, 2]. Однак для різних металів вони значно відрізняються за величиною. Одержані теплові ефекти для танталу та гафнію значно перевищують аналогічні для розплавів чистих заліза та нікелю, наприклад, для гафнію вони становлять $\Delta H_{\text{Hf(вFe)}} = -80$, $\Delta H_{\text{Hf(вNi)}} = -220$ кДж/моль. Таку різницю значень парціальних ентальпій змішування гафнію в розплавах заліза, нікелю та Fe—Ni—S можна пояснити їх сильною взаємодією з сіркою.

Ще з більшими екзотермічними ефектами в розплавах Fe—Ni—S розчиняються лантан і церій (таблиця), що свідчить про дуже сильну їх взаємодію з розчиненою сіркою.

Слід відмітити, що по перегибах на залеж-

Парціальні ентальпії змішування компонентів рідких сплавів систем Fe—Ni—S—Me при 1871 К

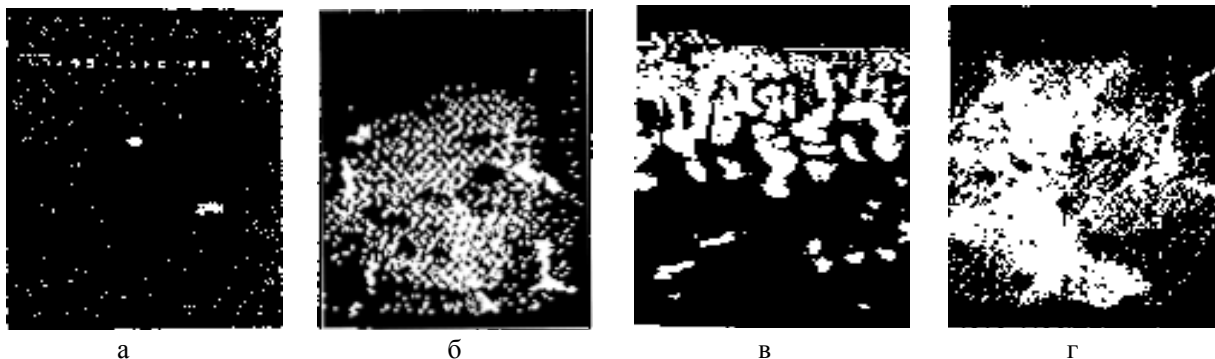
$x_{\text{Me}} \cdot 10^3$	$-\Delta \bar{H}_{\text{Me}}, \text{ кДж/моль}$				
	Hf	Ta	W	La	Ce
0	320 ± 16	373 ± 18	30	386 ± 19	600 ± 25
2	269	280	—	315	427
4	115	106	24	223	252
6	67	76	—	146	180
8	43	52	13	94	97

ностях парціальних ентальпій змішування вивчених металів від їх мольної частки в розплавах систем Fe—Ni—S—Me можна встановити оптимальні концентрації металів, додавання яких ефективно зменшує концентрацію розчиненої сірки. Згідно з нашими даними, підсилення міжчасткової взаємодії вивчених d - і f -металів з сіркою відбувається в ряду:



Десульфуруючу здатність вивчених металів оцінювали як різницю $\Delta H_{\text{Me}}^{\infty}$ у розплавах, що містять і не містять сірку (таблиця). Спроба співставити десульфуруючі здатності досліджених металів порівнянням одержаних із теплових ефектів розчинення металів у розплавах Fe—Ni—S із стандартними енергіями Гіббса утворення сульфідів не мала успіху, оскільки для більшості металів значення $\Delta f G_{\text{Me}_x\text{S}_y}^0$ навіть при 298 К і тим більше при 1870 К не визначені. Для тих же випадків, коли таке порівняння можна було зробити, оцінка десульфуруючої здатності металів по їх парціальним ентальпіям змішування в розплавах Fe—Ni—S була більш достовірною, ніж із значень $\Delta f G_{\text{Me}_x\text{S}_y}^0$ сульфідів. Що стосується d -металів, десульфуруюча здатність в цих розплавах підсилюється у ряду $\text{W} \rightarrow \text{Ta} \rightarrow \text{Hf}$ (таблиця). Ясно, що вольфрам слід віднести до слабких десульфураторів і, якщо його застосовувати, то тільки на першому етапі для попередньої десульфурації та легування, з використанням для подальшої десульфурації більш сильних реагентів [3]. Одержані дані для танталу і гафнію дозволяють рекомендувати їх у якості десульфураторів розплавів Fe—Ni—S середньої сили.

Кінцевою метою десульфурації, як і розкиснення, є не тільки зниження концентрації розчи-



Вигляд неметалічних включень у системах: *a* — Fe-Ni-S-Hf (бокова частина сплаву); *б* — Fe-Ni-S-Hf (поверхня сплаву); *в* — Fe-Ni-S-Ce (бокова частина сплаву); *г* — Fe-Ni-S-W (бокова частина сплаву).

неної сірки шляхом її зв'язування у сполуки, але й видалення продуктів розкиснення або десульфурзації з об'єму сплаву. Одержаний сплав тим якісніший, чим повніше і швидше продукти розкиснення або десульфурзації виділяються з нього на поверхню. Тому для вивчення розподілу продуктів десульфурзації ми застосували метод рентгеноспектрального мікроаналізу.

Рентгеноспектральний мікроаналіз (РСМА) знаходить широке застосування при різних фізичних та хімічних дослідженнях, а також у металургії у зв'язку з можливістю дослідження об'єктів на вміст сполук — неметалічних включень, що знаходяться у твердому стані.

Дослідження, проведені методом РСМА, повністю підтвердили дані, одержані методом калориметрії. У випадку слабких десульфураторів (W) сульфід металів залишаються розподіленими по об'єму сплаву (рисунок, *г*). Частково сульфід спливають на поверхню сплаву при використанні десульфураторів середньої сили (рисунок, *а, б*) і досить задовільна картина спостерігається у випадку сильних десульфураторів (La, Ce) — сполуки, одержані після застосування цих металів, у вигляді сульфідів виділяються на стінках тигля та поверхні сплаву (рисунок, *в*).

Підводячи підсумки, можна сказати, що найкращими десульфураторами розплавів Fe—

Ni—S—Me з розглянутих вище металів є *f*-елементи (La, Ce).

РЕЗЮМЕ. Методом изоперического калориметрии определены парциальные энтальпии смешения *d*- и *f*-металлов VI периода в жидких сплавах Fe—Ni—S—M при 1870 K. Определено, что первые порции большинства изученных металлов растворяются с большими экзотермическими эффектами. Это обусловлено взаимодействием этих металлов с растворенной серой. Результаты подтверждены данными рентгеноспектрального микроанализа.

SUMMARY. The partial enthalpies of mixing of *d*- and *f*-metals of VI period in the liquid alloys of Fe—Ni—S—M at 1870 K are certain by the method of isoperibolical calorimetry. It is certain that the first portions of the most studied metals dissolve with large exotherms. It contingently cooperating of these metals with cut in sulphur. Results are confirmed by data of Electron Microprobe Analysis (RSMA).

1. Вайсбурд С.Е., Дюбанов В.Г., Зедина И.Н. и др. // Изв. вузов. Черн. металлургия. -1972. -№ 1. -С. 53—55.
2. Venal W.V., Geiger G.H. // Met. Trans. -1973. -4, № 10. -Р. 2567—2569.
3. Шаркина Н.О. // Фізикохімія конденсованих систем та міжфазних границь. Зб. наук. праць КНУ ім. Тараса Шевченка. -2003. -С. 142—144.

УДК 661.181.1.12.18

С.С. Ставицкая, В.М. Викарчук, В.П. Волюнец, Т.П. Петренко, С.И. Трофименко

СТРУКТУРНЫЕ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НОВОГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ БИОКОМПЛЕКСОВ ПРИРОДНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ И ОКИСЛЕННОГО УГЛЯ

Изучены структурные характеристики и найдены величины сорбции метиленового голубого, иода, азота, а также ионов тяжелых металлов (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+}) нового комбинированного сорбента (КС) на основе донных осадков (ДО) Черного моря (глубина залегания 2020 м), окисленного угля из кокосового ореха, а также исходных составляющих КС. Выяснена роль каждого из компонентов в исследуемых адсорбционных процессах. Рассчитаны коэффициенты избирательности по сорбируемым ионам, составлен ряд селективности сорбции ионов тяжелых металлов на КС, угле и ДО. Установлено, что по своим сорбционным свойствам исследуемый композит не уступает известным углеродным сорбентам.

ВВЕДЕНИЕ. Благодаря успехам науки в медицинской практике применяются различные по природе и механизму действия лечебные средства. В последнее время многие ученые обратились к проблеме использования композиционных сорбционных препаратов, в которых успешно сочетаются лечебные действия нескольких составляющих.

В ИСПЭ НАН Украины разработан ряд комбинированных энтеросорбентов (Ультрасорб, Карбоксикам, Пектопал) селективного действия, способных, кроме общей детоксикации, обеспечивать выделение из организма радионуклидов, тяжелых металлов, нормализуя при этом основные биохимические показатели [1—6]. Отработаны основные элементы способов синтеза указанных выше энтеросорбентов. Их основой служит специальным образом модифицированный углеродный материал (типа АУВМ, СКН, КАУ), глинистый минерал палыгорскит, а также пищевые добавки (эламин, пектины, альгинаты). Эти препараты имеют высокую сорбционную активность по отношению к тяжелым металлам — Pb, Co, Cd, Cu, Ni (коэффициент распределения K_d на них достигает 2000—3500), к вредным метаболитам и ядовитым веществам, обладают корректирующим действием на белковый, липидный и электролитный статус.

Кроме того, адсорбирующие средства (в том числе углеродные волокна, войлоки и другие материалы) используют в виде повязок, присыпок, мазей и паст для лечения поражений кожи, слизистой оболочки, способствуют заживлению ран, то есть они обладают и антимикробными (бактерицидными) свойствами [7—11]. В нашем случае эти свойства важны при разработке в дальнейшем новых лечебных и аппликационных материалов на основе биологически активных компонентов

донных отложений в композициях с активным углем.

К целесообразности комбинированного использования названных выше сорбентов (углеродной и неорганической составляющих) авторы пришли при выполнении предыдущих исследований [12, 13] морских, лиманных и озерных донных отложений (ДО), а также композитов на углеродной основе [12, 13] с использованием ДО.

Действительно, углеродные сорбенты медицинского назначения как в индивидуальном виде [7—9], так и в составе композиционных препаратов [1—3] давно и успешно применяют при отравлениях солями тяжелых металлов, алкалоидами, при пищевых интоксикациях, метеоризме и многих других заболеваниях.

Донные отложения (лечебные грязи, пелоиды) относятся к полезным ископаемым. В процессе их образования участвуют разнообразные природные факторы, под влиянием которых формируется определенный тип пелоида; для всех имеются общие закономерности в их лечебном действии. Они оказывают выраженное терапевтическое действие благодаря теплофизическим свойствам, особому органоминеральному составу, содержанию биологически активных соединений, а также гормонов-, антибиотико- и витаминоподобных веществ [14—16].

Настоящая работа посвящена синтезу и изучению свойств нового комбинированного сорбента (КС) на основе окисленного угля из кокосового ореха (607-C, Cheimviron Carbon, Бельгия), именуемого далее как Карбон, и природных биологически активных компонентов донных осадков Черного моря. Основная идея исследований состояла в использовании изученных нами ранее [11, 13] минеральных ресурсов Черного моря (биоло-

гически активных дисперсных минералов и других составляющих донных отложений), в дальнейшем в качестве лекарственных субстанций лечебных препаратов, применяемых в случае воспалительных процессов в суставах, при кожных заболеваниях, а также как медицинские аппликационные материалы, косметические средства и др. [14—16].

Цель настоящей работы — изучение структурных и сорбционных свойств нового комбинированного сорбента и его составляющих по отношению к некоторым органическим (метиленовый голубой) и неорганическим (иод, ионы тяжелых металлов) веществам.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ. В наших предыдущих исследованиях [17—19] изучались КС с различным содержанием одного и того же угля из фруктовой косточки КАУ в К, Mg, Zn, Cu-форме с различным соотношением к ДО — от 1:1 до 1:500. Поскольку проведенные в УКРНИИ курортологии и медицинской реабилитации МЗ Украины испытания физиологической активности многих из этих КС [20] показали перспективность использования КС в основном с низким содержанием углеродной составляющей, в данной работе был выбран КС с соотношением угля к ДО 1:25 (4 % угля). Причем расширился спектр используемых в КС углей — вместо КАУ в данной работе был использован уголь из кокосового ореха (607-C, Cheimvigon Carbon, Бельгия), именуемый далее как Карбон, а также этот же уголь, специально окисленный (ОУ) в жидкой фазе 25 %-й азотной кислотой [6] до обменной емкости $\text{COE} = 1.8 \text{ мМ/г}$ в Н-форме [21].

В данной работе проведено изучение сорбционных свойств исходных компонентов и полученного из них КС с 4 % окисленного угля Карбон. Известно [21], что катионообменные свойства углей обусловлены наличием на поверхности ОУ различных протоногенных групп и возможностью обмена катионов из растворов на ионы водорода. Было показано [17, 21, 22] существенное различие в величинах и характере сорбции отдельных ионов различной природы и валентности от типа углеродного материала, подвергнутого окислению.

О величине сорбции на ОУ и, следовательно, прочности связывания катионов можно судить, например, по характеру и взаимному расположению изотерм сорбции. Многочисленные исследования показали, что поглощательная способность

сорбента по извлекаемому иону в значительной степени определяется типом взаимодействия между ионом и поверхностным центром. Поэтому модификация химии поверхности путем создания определенных функциональных групп может привести к изменению в широких пределах как емкости, так и избирательности сорбентов.

Нами была исследована сорбционная способность КС и его составляющих по отношению к ионам тяжелых металлов (общеизвестными загрязнителями окружающей среды) Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} из водных растворов их хлоридов.

Для оценки поглощательной способности, например, активных углей важное значение имеет изучение сорбции веществ-маркеров с относительно небольшой молекулярной массой ($M \sim 1000$) на исследованных поглотителях. Действительно, в настоящее время известно много методов испытания активных углей (АУ). В зависимости от области практического применения АУ их адсорбционную способность испытывают в отношении самых различных веществ: красителей, особенно метиленового голубого, иода, ароматических (фенол, бензойная кислота) и алифатических (жирные кислоты) соединений и др. [23]. В качестве таковых использовали водные растворы метиленового голубого (МГ) и иода. Сорбцию МГ ($M = 320 \text{ а.е.}$) изучали, как и в работе [24], путем периодического взбалтывания определенной навески (обычно $m = 0.25 \text{ г}$) высушенного при 100°C образца сорбента в течение 4 ч с раствором МГ (объем 25 мл, исходная концентрация $C_0 = 1.5 \text{ г/л}$). Концентрацию МГ определяли фотокалориметрически в видимой части спектра (при 610 нм) на фотокалориметре КФК-3 [25].

При определении сорбции иода согласно [25] сорбент взбалтывали с 0.1 н. раствором иода ($m = 0.25 \text{ г}$, $V = 25 \text{ мл}$) в течение 4 ч. Равновесную концентрацию I_2 определяли титрованием стандартным раствором тиосульфата натрия с использованием крахмала в качестве индикатора [25].

Поскольку характеристика пористой структуры дает возможность прогнозировать эффективность сорбента в реальных условиях, для решения задач конкретной сорбционной технологии нами были изучены общепринятыми методами [26] структурно-сорбционные характеристики как исходных компонентов (Карбон, ДО), так и готового на их основе композиционного материала, названного нами Карбодон.

На высокоскоростном газовом сорбционном

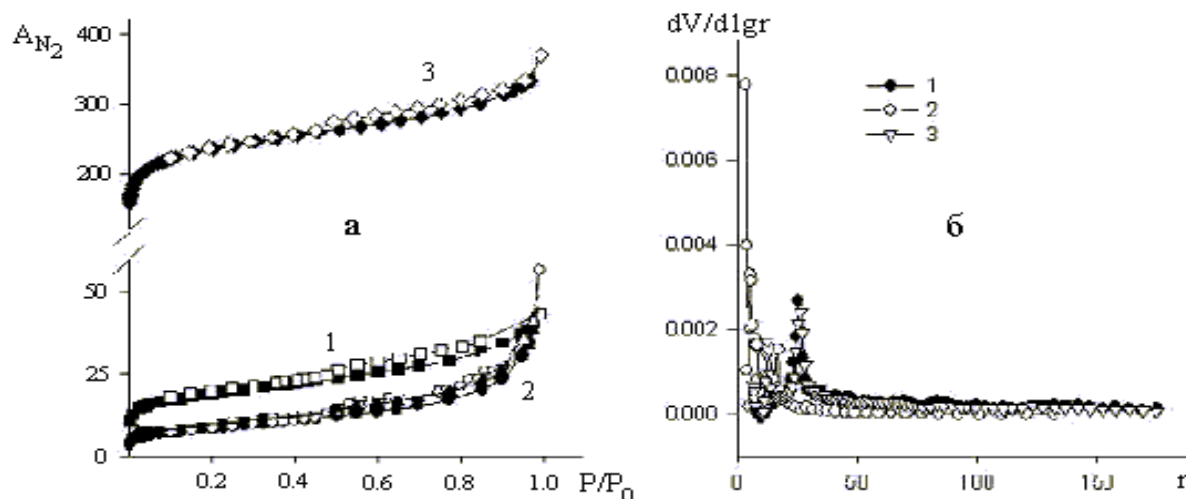


Рис. 1. Изотермы адсорбции (A_{N_2} , см³/г) азота (а) и распределение пор $dV/dlgr$ по радиусам (r , Å) (б) на различных сорбентах: 1 — Карбодон (КС); 2 — ДО; 3 — окисленный уголь, COE=1.8 мМ/г. P/P_0 — относительное давление.

Структурно-сорбционные свойства комбинированного сорбента Карбодон и его составляющих — донного осадка (ДО) и окисленного угля Карбон

Сорбент	$A_{MГ}$, мг/г	A_{I_2} , %	A_{N_2} , см ³ /г	A , мМ/г, 0.1 н.		$S_{БЭТ}$	$S_{ми}$	$V_{ми}$	V_s
				HCl	NaOH				
ДО	126	3.8	56	3.6	—	30	1	0.001	0.08
Карбон	77	47	350	0.4	1.8	1170	1110	0.452	0.35
Карбодон	117	14	48	—	—	100	78	0.030	0.09

П р и м е ч а н и е. A — адсорбция; $S_{БЭТ}$ — удельная поверхность по БЭТ; $S_{ми}$ — поверхность микропор; $V_{ми}$ — объем микропор; V_s — общий объем сорбционных пор по бензолу.

анализаторе NOVA 2200E получали изотермы низкотемпературной (77 К) сорбции и десорбции азота на исследуемых сорбентах (рис. 1, а). Удельную поверхность рассчитывали при помощи уравнения БЭТ; t -метод использовали для оценки объема микро- ($V_{ми}$) и мезопор ($V_{ме}$), а также их поверхности ($S_{ми}$ и $S_{ме}$). Распределение пор по размерам рассчитывали при помощи метода теории функционала плотности (DFT) (рис. 1, б).

Кроме того, определяли общий объем сорбционных пор V_s по бензолу (таблица) [26], а также для некоторых исходных образцов находили их влажность [26], а по сорбции 0.1 н. NaOH и 0.1 н. HCl характеризовали химическую природу поверхности [21] составляющих компонент изученного композита (таблица).

Из приведенных данных видно (рис. 1), что выбранный для исследования образец ДО являет-

ся микропористым с малой полушириной радиусов пор $w \sim 9$ Å, общим объемом микропор $V_{ми} = 0.001$ см³/г и низкой величиной удельной поверхности $S_{БЭТ} \sim 30$ м²/г.

Следует отметить, что за счет наличия в композитах угля структурные показатели приготовленного КС улучшались по сравнению с ДО. Так, увеличился объем микропор в 7—30 раз от 0.001 до 0.0320 см³/г, их общая поверхность возросла от 1.0 до 80 м²/г и увеличились размеры полуширин пор — наряду с образцами, имеющими $w \sim 6—19$ Å, были получены сорбенты с $w \sim 20—40$ Å.

Интересно отметить, что исследуемый образец ДО оказался сильнощелочным: сорбция 0.1 н. HCl на нем была довольно высока — 3.6 мМ/л. Кроме того, ДО проявлял высокую сорбционную способность по отношению к МГ — 126, по сравнению с углем — 77 мг/г. Полученный из этих со-

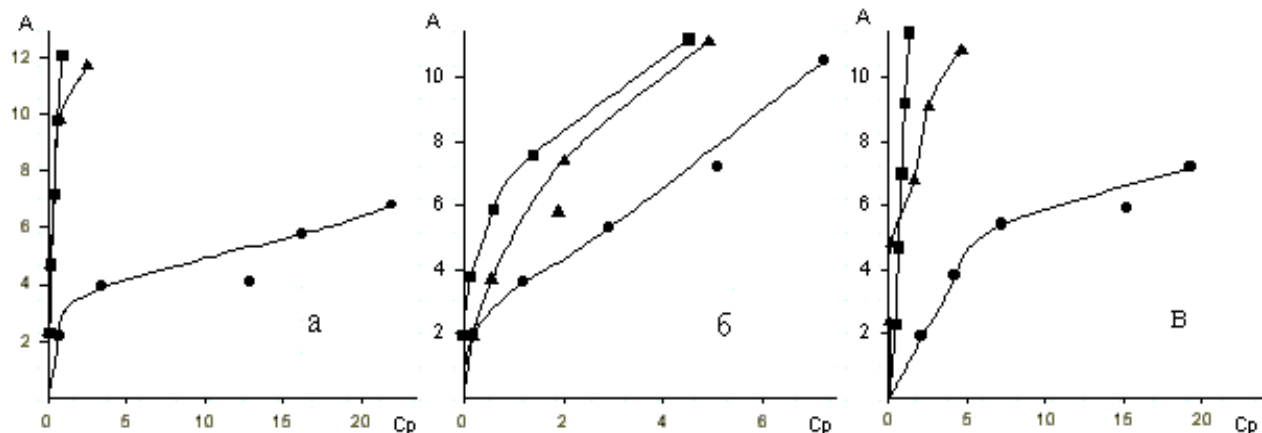


Рис. 2. Изотермы сорбции (A , мг/г) ионов меди (а), кадмия (б) и цинка (в) на угле (1), Карбодоне (2) и ДО (3). C_p — равновесная концентрация, мг/л.

ставляющих сорбент Карбодон также хорошо поглощал МГ из водного раствора (117 мг/г). Наличие углеродной компоненты способствовало и увеличению адсорбции I_2 на КС по сравнению с исходным ДО.

Для получения количественных данных о селективности сорбции разных ионов металлов композитом КС были выполнены сорбционные опыты в статических условиях: непрерывное перемешивание сорбента с раствором соответствующей соли с разными начальными концентрациями. Соотношение твердой и жидкой фаз составляло 1:200. Исходные и равновесные концентрации ионов металлов (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+}) определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе КАС-120.1. Результаты поглощения ионов тяжелых металлов при температуре 20 °С сорбентом КС и его составляющими представлены в виде изотерм сорбции, из которых рассчитывали, как и в работе [1], коэффициенты распределения (K_d , мл/г) по каждому из ионов, приведенных к стандартным условиям (равновесные концентрации ионов в растворах 1 мМ/л). Полученные данные представлены также в виде рядов селективности сорбции комбинированным материалом по отношению к токсическим ионам тяжелых металлов, что дает возможность проводить оценку эффективности сорбирующего препарата по конкретным металлам и сравнивать с иными известными препаратами-аналогами.

На рис. 2 представлены изотермы сорбции ионов металлов Карбодоном и его составляющими. Полученные кривые представлены в интервале концентраций C_p 2—20 мМ/л. При этом абсолютные

величины сорбции ионов достаточно близки в широком интервале концентраций, достигая максимального уровня в пределах 2—6 мМ/л. Из экспериментальных значений величин сорбции ионов можно легко рассчитать коэффициенты распределения (рис. 3) и проследить характер их изменения в широком концентрационном интервале.

Зависимости величин коэффициентов распределения для различных ионов в широком интервале их равновесных концентраций в растворе представлены на рис. 3. Из данных рисунка можно судить о том, что ряд селективности сорбции ионов тяжелых металлов сорбентом Карбодон в интервале концентраций 2—20 мг/л имеет вид: $Cu^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+}$.

Полученный ряд селективности является типичным для большинства окисленных углей различного генезиса [21].

Следует отметить, что глинистая компонента (ДО) в данном случае является активной в исследуемом композите (см. рис.2,3) в отличие, например, от ранее изученного нами препарата Ультрасорб [1, 27], где составляющий его палыгорскит не изменял природу сорбции ионов модифицированным углеродным волокнистым материалом. Действительно, величины сорбции ионов меди, цинка и кадмия на исходном ДО совпадали с аналогичными значениями для КС, в то время как уголь хуже сорбировал указанные выше ионы металлов, чем ДО и КС. Скорее всего, высокая сорбционная активность ДО обусловлена его сильно выраженной щелочными свойствами.

Приведенная диаграмма на рис. 3 характеризует комбинированный сорбент Карбодон как до-

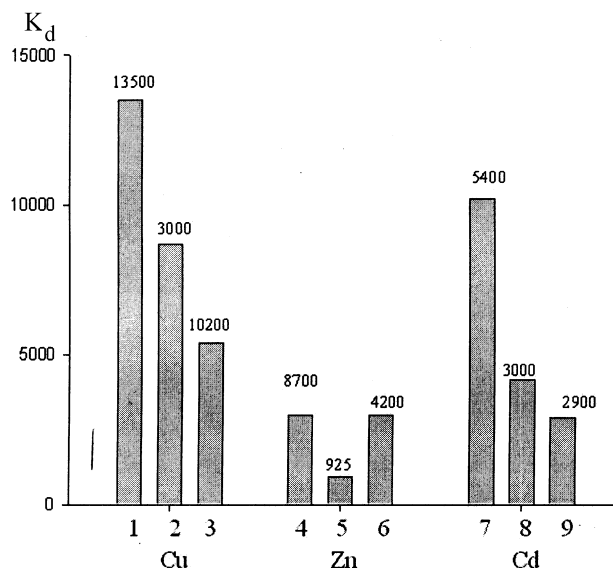


Рис. 3. Диаграмма значений коэффициентов распределения (K_d , мл/г) при адсорбции ионов меди (1–3), цинка (4–6) и кадмия (7–9) на ДО (1, 4, 7), угле (2, 5, 8) и Карбодоне (3, 6, 9) в стандартных условиях ($C_p = 1$ мМ/л).

статочного высокоизбирательного материала по отношению к ионам тяжелых металлов. Рассчитанные из экспериментальных значений величин сорбции ионов коэффициенты распределения для исследуемых материалов были на порядок выше, чем K_d для Ультрасорба [1, 27]. Поэтому такой сорбционный материал может быть перспективным для эффективного снижения повышенных концентраций указанных металлов в организме (при так называемых металлозах) до требуемого (физиологического) уровня.

ВЫВОДЫ. Изучены адсорбционные свойства биоконплексов природного происхождения (донных отложений Черного моря, ДО), окисленного угля из кокосового ореха и нового комбинированного сорбента КС, полученного из этих составляющих. Найдены величины сорбции метиленового голубого, йода и азота, получены изотермы сорбции ионов меди, цинка и кадмия на ДО, угле и КС. Определена роль каждого из компонентов в исследуемых процессах.

Установлено, что в процессе сорбции исследованных ионов наибольшую сорбционную активность проявляют биоконплексы природного происхождения, а также композиты на их основе.

Рассчитаны коэффициенты избирательности по сорбируемым ионам, составлен ряд селективности сорбции ионов тяжелых металлов — $\text{Cu}^{2+} >$

$\text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$, который аналогичен для обычных окисленных углей.

РЕЗЮМЕ. Вивчено структурні характеристики та знайдені величини сорбції метиленового синього, йоду, азоту, а також іонів важких металів (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+}) нового комбінованого сорбенту на основі донних осадів Чорного моря (глибина залягання 2020 м), окисленого вугілля із кокосового горіха, а також вихідних складових комбінованого сорбенту. З'ясовано роль кожного із компонентів в адсорбційних процесах, що досліджувались. Розраховано коефіцієнти вибірковості по іонах, що сорбувалися, складено ряд селективності сорбції іонів важких металів на комбінованих сорбентах, вугіллі та донних осадах. Встановлено, що за своїми сорбційними властивостями досліджуваний композит не поступається відомим вуглецевим сорбентам.

SUMMARY. Structural characteristic has been studied and the sizes of sorption of methylene blue, iodine, nitrogen, and also ions of heavy metals (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+}) has been found of the new combined sorbent prepared on the basis of the ground sediment of the Black sea (depth of bedding 2020 m), oxidized coal from a coconut, and also initial constituents of combined sorbent. A role of each of components in probed adsorption processes has been found. Coefficients of distribution of sorptions of ions of heavy metals has been calculated; the row of selectivity of sorption of ions of heavy metals has been made for combined sorbent, coal and ground sediment. It was found that the sorptions properties of the investigated composite were as the known carbon sorbents.

1. Картель Н.Т., Ставицкая С.С., Викарчук В.М. и др. // Теорет. и эксперим. химия. -2000. -№ 1. -С. 53—57.
2. Ставицкая С.С., Петренко Т.П., Герасименко Н.В., Давыдов В.И. // Журн. прикл. химии. -1995. -68, № 11. -С.1792—1797.
3. Kartel M.T., Strelko V.V., Stavitskaya S.S. et al. // Combined and Hybrid Adsorbents: fundamentals and Applications. -2006. -Р. 165—179.
4. Ставицкая С.С., Кирсенко В.В., Карпенко В.Н. и др. // Укр. биохим. журн. -1996. -№ 4. -С. 95—100.
5. Картель Н.Т., Ставицкая С.С., Стрелко В.В. и др. // Эфферентная терапия. -2005. -11, № 2. -С. 27—35.
6. Картель Н.Т., Ставицкая С.С., Купчик Л.А. и др. // Там же. -2004. -10, № 4. -С. 66—69.
7. Николаев В.Г., Стрелко В.В. Гемосорбция на активных углях. -Киев: Наук. думка, 1979.
8. Энтеросорбция / Под ред. Н.А.Белякова. -Л.: ЦСТ, 1991.
9. Сорбенты и их клиническое применение / Пер. с англ. под ред. К.Джиордано. -Киев: Вищ. шк., 1981.
10. Ставицкая С.С., Гоба В.Е., Картель Н.Т. // Журн. прикл. химии. -2002. -75, № 12. -С. 1997—2001.
11. Ставицкая С.С., Томашевская А.Н., Гоба В.Е., Картель Н.Т. // Там же. - 2003. -76, № 1. -С. 46—49.
12. Ставицкая С.С., Викарчук В.М., Цыба Н.Н. и др.

- // Экотехнологии и ресурсосбережение. -2006. -№ 6. -С. 58—63.
13. Ставицкая С.С., Стрелко В.В., Картель Н.Т. и др. // Там же. -2007. -№ 5. -С. 65—71.
14. Верба О.Ю., Потапова О.В., Курнявкин В.Н. и др. // Бюллетень СО РАН. -2005. -№ 2 (116). -С. 134—138.
15. Вайсфальд Д.Н., Голуб Т.Д. Лечебное применение грязей. -Киев: Здоров'я, 1980.
16. Татевосов С.Р. Грязелечение. -М.: Медгиз, 1983.
17. Ставицкая С.С., Викарчук В.М., Петренко Т.П. и др. // Экотехнологии и ресурсосбережение. -2008. -№ 4. -С. 21—28.
18. Ставицкая С.С., Стрелко В.В., Никпелова Е.М. и др. // Укр. хим. журн. -2009. -75, № 11. -С. 29—34.
19. Пат. України № 84246. С 2.В 01J20/20. -Опубл. 2008; Бюл. изобрет. № 18.
20. Никпелова Е.М., Николенко С.И., Ставицкая С.С., Миронюк Т.И. // Уч.записки Таврического ун-та. Сер. Биология, химия. -2009. -22 (61), № 4. -С. 322—333.
21. Тарковская И.А. Окисленный уголь -Киев: Наук.думка, 1981.
22. Тарковская И.А., Ставицкая С.С., Тихонова Л.П., Стрелко В.В. // Теорет. и эксперим. химия. -2000. -36, № 6. -С. 376—382.
23. Стражеско Д.Н. Дис. ... докт. хим. наук. -Киев. 1951.
24. ГОСТ 6217-74. Уголь активный древесный дробленый.
25. Бабко А.К., Пятницкий И.В. Количественный анализ. -М.: Высш. шк., 1968.
26. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. -М.: Химия, 1984.
27. Пат. № 20718. -Опубл. 15.06.2001; Бюл. изобрет. № 5.

Институт сорбции и проблем эндоэкологии
НАН Украины, Киев

Поступила 08.09.2010

УДК 544.77.052.22 : 544.77.052.5

В.Ю. Третиник, Т.С. Слипенюк, С.Д. Борук, А.С. Макаров

ИНТЕНСИВНОСТЬ ПРОЦЕССОВ МЕЖЧАСТИЧНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ГИДРОСУСПЕНЗИЯХ НИТРИДА КРЕМНИЯ

Исследовано влияние внешних факторов на устойчивость суспензий нитрида кремния. Рассчитаны величины энергии парного межчастичного взаимодействия. Установлено влияние физико-химической природы поверхности частиц и свойств дисперсионной среды на характер межчастичного взаимодействия. Предложен способ регулирования седиментационной и агрегативной устойчивости гидросуспензии.

ВВЕДЕНИЕ. Процессы контактного взаимодействия частиц в гидросуспензиях высокодисперсных синтетических порошков являются удобной моделью для изучения влияния ряда физико-химических характеристик поверхности частиц и дисперсионной среды на межфазные процессы в дисперсных системах [1—3].

Известно, что интенсивность межчастичных взаимодействий в дисперсных системах в существенной мере определяется электростатической составляющей расклинивающего давления. Вместе с тем эту составляющую можно изменять, вводя в систему неорганические и органические вещества [4, 5].

Большой интерес вызывает совместное действие электролитов и флокулянтов на устойчивость дисперсных систем, поскольку полиэлектролиты могут способствовать как сохранению системой

своих характеристик, играя при этом защитную роль, так и ее полному разрушению, агрегируя частицы, то есть способствуя образованию крупных, быстро оседающих флоккул [2]. Поэтому изучение механизма совместного действия указанных добавок является интересной и важной задачей, решение которой имеет как теоретическое, так и практическое значение.

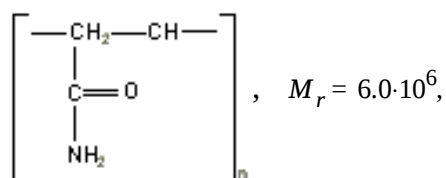
Цель данной работы — исследование влияния физико-химических свойств ряда веществ (водорасторимых полимеров и электролитов) на потенциальную энергию парного межчастичного взаимодействия частиц высокодисперсного нитрида кремния в водной среде и ее взаимосвязь с кинетической устойчивостью дисперсной фазы.

В качестве объектов исследования были выбраны: полученный плазмохимическим синтезом ни-

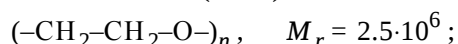
© В.Ю. Третиник, Т.С. Слипенюк, С.Д. Борук, А.С. Макаров, 2011

трид кремния Si_3N_4 , плотность которого $\rho = 3.44 \text{ г/см}^3$, удельная поверхность $30\text{—}50 \text{ м}^2/\text{г}$; водорастворимые полимеры:

– полиакриламид (ПАА),



– полиэтиленоксид (ПЭО):



электролиты: алюминия сульфат $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; феррума хлорид FeCl_3 .

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Влияние изучаемых добавок на агрегативную и седиментационную устойчивость гидросуспензий нитрида кремния определяли по скорости изменения оптической плотности дисперсной системы. Исследования проводили на концентрационном фотоэлектроколориметре КФК-2МП при длине волны 540 нм. Концентрация дисперсной фазы выбиралась таким образом, чтобы оптическая плотность полученных суспензий не превышала 1.5—2.0. В данном диапазоне зависимость оптической плотности от концентрации дисперсной фазы имеет линейный характер.

Скорость отстаивания суспензии, то есть разделение фаз в суспензии характеризовали величинами W , которые определяли исходя из времени перемещения границы раздела фаз в цилиндрической емкости: $W = h/\tau$, где h — высота просветленного шара; τ — время просветления.

Характер изменения оптической плотности во времени определяется многими факторами, а именно: интенсивностью агрегативных процессов в суспензии, вязкостью среды, броуновским движением частиц, формой, размерами, плотностью частиц и их агрегатов. Для того чтобы избежать влияния посторонних факторов, проводили аналитическую обработку экспериментальных данных, а количественные характеристики флокуляционного процесса получали на основе экспериментальных зависимостей оптической плотности от времени седиментации, то есть $D = f(t)$.

Как показали расчеты, экспериментальные кривые $D = f(t)$ описываются аналитической зависимостью $D = D_0 \exp(-nt)$, где D_0 — оптическая плотность в начальный момент времени; n — параметр флокуляции, который количественно характеризует

процесс осветления дисперсионной среды суспензии. Для исследуемых систем коэффициент корреляции аппроксимации экспериментальных зависимостей $D = f(t)$ данной функцией составлял 0.85—0.98.

Величина D_0 характеризует в основном структурные изменения в суспензии под влиянием химических добавок и определяется спецификой процессов экстинкции света при его прохождении через дисперсную систему. Характер изменения оптической плотности со временем седиментации определяется величиной параметра флокуляции (n), поэтому можно считать, что его величина характеризует седиментационную неустойчивость дисперсной фазы. В то же время величины D_0 и параметр флокуляции (n) взаимосвязаны, поэтому структурные изменения дисперсной фазы при действии химических добавок определяют ее седиментационные свойства. Образование в гидросуспензиях агрегатов, состоящих из двух и более частиц, является результатом потери не только агрегативной, но и седиментационной устойчивости дисперсной фазы.

Расчет потенциальных кривых парного взаимодействия частиц позволяет количественно оценить влияние ряда факторов на процессы структурообразования в системе и выбрать объективные критерии, характеризующие устойчивость дисперсных систем. Основываясь на данных этих расчетов, можно определить пути регулирования их агрегативной и седиментационной устойчивости [6, 7].

При проведении расчетов энергии парного взаимодействия частиц исходили из модифицированной теории ДЛФО, где определяющими составляющими расклинивающего давления являются молекулярно-дисперсионная, электростатическая и структурная [6]. Анализ интенсивности межчастичных взаимодействий в исследуемых суспензиях рассматривали с позиции расчета энергетических составляющих расклинивающего давления, возникающего при сближении частиц дисперсной фазы.

На частицы дисперсной фазы действуют силы молекулярного притяжения, возникающие за счет взаимодействия флуктуационных электромагнитных полей, которые создают вокруг себя частицы, что является причиной появления отрицательного расклинивающего давления. Характеристикой молекулярного притяжения частиц служит величина константы дисперсионных взаимодействий Гамакера A , которая определяется спектральными характеристиками взаимодействующих микрочастиц [5, 6]. Положительное расклинивающее давление, препятствующее агрегации частиц, создают

электростатическая и структурная составляющие.

В общем случае суммарная (молекулярно-дисперсионная, электростатическая, структурная) энергия взаимодействия между двумя микрочастицами радиуса r определяется следующей формулой:

$$\frac{U(h)}{kT} = \frac{U_i + U_m + U_s}{kT},$$

$$\frac{U(h)}{kT} = \left\{ \pi \epsilon \epsilon_0 r \varphi^2 \lg(1 + \exp(-\chi h)) - \frac{A^* r}{12h} + \pi r l^2 K \exp(-h/l) \right\} / kT,$$

где A^* , φ_0 , l , K — константа Гамакера, потенциал Штерна, размеры приповерхностного структурно-упорядоченного слоя воды, константа упругих свойств приповерхностного слоя соответственно; χ — параметр Дебая двойного электрического слоя (ДЭС), величина которого определяется ионной силой раствора электролита I , числом Фарадея F , диэлектрической постоянной среды ϵ , электрической постоянной ϵ_0 , газовой постоянной R , температурой T , и его величина антибатна приведенной толщине ДЭС λ :

$$\lambda = \frac{1}{\chi} = \sqrt{\frac{\epsilon \epsilon_0 R T}{2 F^2 I}}.$$

Учитывая, что микрочастицы принимают участие в броуновском движении, которое, с одной стороны, способствует реализации диффузионного механизма встречи частиц, а следовательно, и их агрегации в первом глубоком энергетическом минимуме, а с другой — может приводить к разрушению агрегатов, образовавшихся за счет ассоциации частиц во втором энергетическом минимуме, что имеет высокую вероятность для частиц суспензий, мы оценивали энергию парного межчастичного взаимодействия в единицах энергии теплового движения частиц kT .

Мы провели анализ энергетических составляющих расклинивающего давления (рис. 1, а). Как видно из представленных зависимостей, энергия молекулярно-дисперсионного притяжения создает отрицательное расклинивающее давление, а энергии электростатического и структурного отталкивания — положительное расклинивающее давление. При этом величины энергии электростатического отталкивания антибатны величинам параметра Дебая (кривые 2–4). Нас интересовало, как влияют величины физико-химических характеристик поверхности частиц и дисперсионной среды на межчастичные взаимодействия, поэтому мы

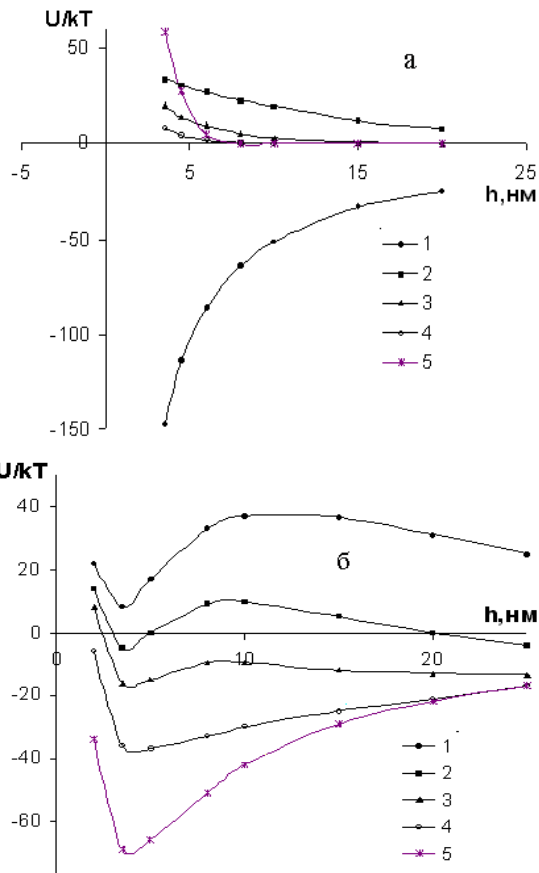


Рис. 1. Зависимость величин энергии парного межчастичного взаимодействия от минимального расстояния между поверхностями частиц радиуса 0.5 мкм: 1 — молекулярно-дисперсионное притяжение $A = 5 \cdot 10^{-20}$ Дж; 2–4 — электростатическое отталкивание $\varphi_0 = 15$ мВ; величины параметра Дебая: 2 — $10 \cdot 10^7$; 3 — $30 \cdot 10^7$; 4 — $50 \cdot 10^7$ м $^{-1}$; 5 — структурное отталкивание $K = 5 \cdot 10^6$ н/м 2 , $l = 1$ нм (а); $A = 8.5 \cdot 10^{-20}$ Дж, $K = 5 \cdot 10^6$ н/м 2 , $l = 1$ нм, $\varphi_0 = 35$ мВ, величины параметра Дебая: 1 — $5 \cdot 10^7$; 2 — $10 \cdot 10^7$; 3 — $15 \cdot 10^7$; 4 — $25 \cdot 10^7$; 5 — $50 \cdot 10^7$ м $^{-1}$ (б).

выбирали их величины, которые характерны для оксидов [5, 6].

Именно учет этих трех составляющих расклинивающего давления дает суммарную энергию взаимодействия частиц (рис. 1, б). Расчеты показывают, что на характеристики коагуляционного процесса (положение энергетического минимума и его глубина) существенное влияние оказывает размер диффузной части ДЭС, а именно величина параметра Дебая, характеризующего степень уплотнения диффузной части (ДЭС). При низких значениях χ образование ассоциата частиц практически невозможно, так как преобладает энергия от-

талкивания частиц (кривая 1). При уплотнении ДЭС высота потенциального барьера снижается и возрастает глубина первичного потенциального минимума, положение которого находится близко к поверхностям частиц, где превалируют молекулярно-дисперсионные силы притяжения [6, 7]. При этом растет вероятность агрегации частиц в первичном минимуме, но только после преодоления энергетического барьера.

Коагуляция во вторичном минимуме маловероятна, так как он неглубокий и размытый. Поэтому для обеспечения условий образования агрегатов частиц плотной структуры, которые седиментационно неустойчивы, необходима агрегация в первичном энергетическом минимуме. Но уже с дальнейшим сжатием диффузной части ДЭС (кривые 4, 5) полностью исчезает энергетический барьер и резко возрастает вероятность агрегации частиц в глубоком первичном энергетическом минимуме, что обеспечивает стабильность образованного агрегата частиц. Для образования стабильного ассоциата частиц необходимо, чтобы происходило как уменьшение величины штерновского потенциала частиц, так и сжатие диффузной части двойного электрического слоя вокруг их поверхности. Этого можно достичь введением электролита с высокой ионной силой ($I \geq 1$). Кроме того, поверхность частиц должна быть частично гидрофобной, то есть характеризоваться относительно низкими величинами константы структурного отталкивания частиц K . При таких условиях частицы могут приблизиться на оптимальные расстояния, где будут превалировать молекулярно-дисперсионные силы притяжения, необходимые для образования стабильного ассоциата частиц.

Образование коагуляционных структур маловероятно, так как достичь условий реализации контакта частиц непосредственно поверхностями практически невозможно. Поэтому в данных системах будет, в основном, реализоваться случай ассоциации частиц при наличии водной прослойки между поверхностями частиц, то есть процесс флокуляции.

Как видно из приведенных данных (рис. 2), при наличии в системе двух добавок — электролита и полимера ПАА, величины параметра флокуляции n сначала растут пропорционально концентрации полимера, а затем несколько уменьшаются. Причем при наличии в системе алюминия сульфата значения параметра флокуляции больше, чем в случае феррума хлорида. Полученный ход зави-

симостей свидетельствует о реализации агрегативных процессов в дисперсной фазе водной суспензии порошка при действии указанных химических добавок. Введение электролита, который в водной среде образует аквагидрокомплексы, приводит к их локализации в ДЭС и тем самым уменьшается величина штерновского потенциала частиц и возрастает величина параметра Дебая, что способствует реализации механизма нейтрализационной и концентрационной коагуляции частиц, вследствие чего образуются первичные микроагрегаты, которые в дальнейшем флокулируются макромолекулами полимера. Эффективность процесса флокуляции определяется степенью заполнения поверхности частиц адсорбционной фазой полимера [8—10]. При высоких концентрациях полимера степень покрытия поверхности частиц адсорбированным полимером возрастает, что ведет к усилению действия энтропийного фактора за счет взаимодействия свободных макромолекулярных звеньев, что препятствует образованию компактных плотных флокул, вследствие чего ухудшается их седиментация и падает величина параметра флокуляции n .

Большое значение процессы коагуляционно-флокуляционной агрегации имеют при проведении очистки водной дисперсионной среды от взвешенных высокодисперсных частиц [9]. Скорость седи-

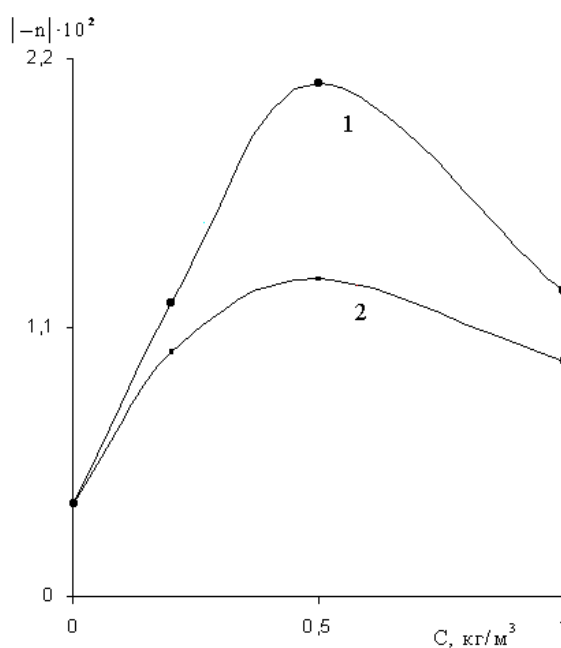


Рис. 2. Зависимость величин параметра $|n|$ от концентрации ПАА для водной суспензии Si_3N_4 (2 кг/м^3): 1 — $5.8 \text{ моль/м}^3 \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3$; 2 — $12.3 \text{ моль/м}^3 \text{ FeCl}_3$.

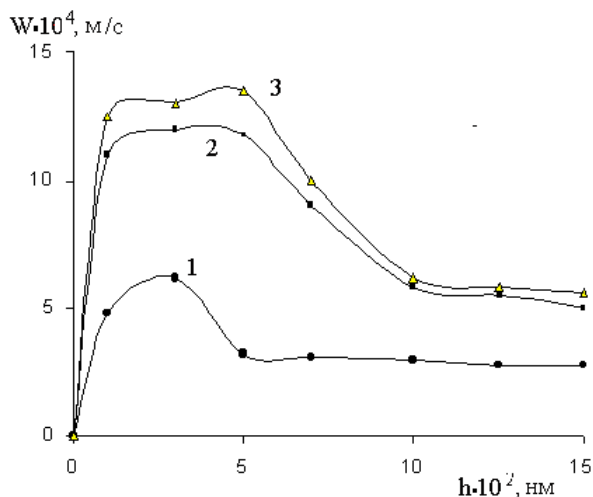


Рис. 3. Зависимость скорости солидарного оседания дисперсионной фазы от высоты осветленного слоя для водной суспензии Si_3N_4 (3.3 кг/м^3): 1 — $7.0 \text{ моль/м}^3 \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3$; 2 — $7.0 \text{ моль/м}^3 \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 0.06 \text{ кг/м}^3 \text{ ПАА}$; 3 — $7.0 \text{ моль/м}^3 \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 0.06 \text{ кг/м}^3 \text{ ПАА} + 0.03 \text{ кг/м}^3 \text{ ПЭО}$.

ментации дисперсной фазы суспензии порошка в условиях действия гравитационных сил очень мала, однако введение добавок приводит к увеличению скорости седиментации, величина которой зависит от свойств и концентрации химических добавок, способа их введения (рис. 3). Установлено, что наиболее эффективно эти процессы происходят при комбинированном действии алюминия сульфата и полимеров (кривая 2). Вероятно, основную роль в уплотнении твердой дисперсной фазы играют процессы флокуляции в дисперсной фазе, проходящие под действием гидролизovaných ионов электролита и макромолекул полимера. В значительной степени эффективность флокуляции определяется конформацией макромолекул полимера [9, 10]. Механизм образования флоккул порошка в водной суспензии заключается в реализации адсорбционных связей между отдельными звеньями макромолекулы полимера и поверхностными активными центрами частиц порошка, которые являются следствием энергетической неоднородности поверхности [11]. Это может приводить к гидрофобным адсорбционным взаимодействиям на поверхности, а также и к донорно-акцепторным взаимодействиям, в том числе к образованию водородных связей [12]. Макромолекулы ПАА являются связывающим звеном между отдельными частицами дисперсной фазы. Образовавшиеся флоккулы имеют большие размеры (50

—100 мкм) и ускоренно седиментируют, что сопровождается уменьшением оптической плотности за счет прояснения дисперсионной среды от взвешенных частиц суспензии (таблица).

Установлено, что для исследуемых водных суспензий порошка кривые зависимости W — τ состоят из трех участков (рис. 3). Первый из них связан с ростом величин скорости осветления W , симбатно времени седиментации. Это вызвано тем, что в суспензии вследствие межчастичных взаимодействий происходит структуризация дисперсной фазы порошка, которая усиливается в присутствии химических добавок. В дальнейшем сформированная коагуляционно-флокуляционная структура в условиях свободного оседания седиментирует практически с постоянной скоростью. В условиях уплотнения структуры осадка величины W уменьшаются, причем достаточно резко, что вызвано изменением условий сгущения осадка за счет упруго-механических свойств осадка.

Введение в гидросуспензию, содержащую ПАА и алюминия сульфат, дополнительно полимера ПЭО приводит к росту скорости осветления водной дисперсионной среды (рис. 3, кривая 3). Кроме того, даже в условиях процесса уплотняющего сгущения скорость осветления остается достаточно высокой (кривые 2, 3). Это говорит о том, что ПЭО, в первую очередь, уменьшает гидродинамическое сопротивление среды и тем самым способствует флокуляционному процессу за счет вытеснения иммобилизованной воды из структуры флоккул, что приводит к образованию уплотненной компактной структуры флоккул, которые ускоренно седиментируют.

Как видно из таблицы, существует симбатная

Значения средних скоростей отстаивания в условиях свободного ($W_{\text{св.ос}}$) и солидарного ($W_{\text{сол.ос}}$) оседания дисперсной фазы водной суспензии Si_3N_4

Параметры	I	II	III
$W_{\text{св.ос}} \cdot 10^4 \text{ м/с}$	6.25	11.5	12.5
$W_{\text{сол.ос}} \cdot 10^4 \text{ м/с}$	2.6	4.0	4.3
D	0.355	0.310	0.256

П р и м е ч а н и е. I — $7.0 \text{ моль/м}^3 \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3$; II — $7.0 \text{ моль/м}^3 \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 0.06 \text{ кг/м}^3 \text{ ПАА}$; III — $7.0 \text{ моль/м}^3 \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 0.06 \text{ кг/м}^3 \text{ ПАА} + 0.03 \text{ кг/м}^3 \text{ ПЭО}$; D — величины оптической плотности осветленной среды приведены для 5-й мин седиментации.

взаимосвязь между скоростями проявления дисперсионной среды как в условиях свободной, так и уплотненной седиментации дисперсной фазы порошка. Величины оптической плотности осветленной среды антибатны скорости сгущения дисперсной фазы. Это указывает на прямую взаимосвязь между агрегативной и седиментационной устойчивостью дисперсной фазы в исследуемых системах.

РЕЗЮМЕ. Досліджено вплив зовнішніх факторів на стійкість суспензій нітриду кремнію. Проведено розрахунки енергії парної міжчастинної взаємодії та встановлено її залежність від фізико-хімічних характеристик поверхні частинок та властивостей дисперсійного середовища. Визначено вплив фізико-хімічної природи поверхні частинок та властивостей дисперсійного середовища на характер міжчастинної взаємодії. Запропоновано спосіб регулювання агрегативною та седиментаційною стійкістю дисперсних систем.

SUMMARY. An influence of some external factors on stability of the silicon nitride suspensions has been investigated and power characteristics of the couple interparticle interaction were calculated. A character of influence of physico-chemical surface parameters of the particles on properties of dispersed systems was found. A method of regulation of the sedimentation and aggregation stability of microheterogeneous systems has been proposed.

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В. Думанского НАН Украины, Киев
Черновицкий национальный университет
им. Ю. Федьковича

1. Тарасевич Ю.И., Бондаренко С.В., Поляков В.Е. и др. // Коллоид. журн. -2008. -**70**, № 3. -С. 384—391.
2. Морару В.Н., Овчаренко Ф.Д., Тоцкая Л.А. // Там же. -1991. -**53**, № 5. -С. 874—879.
3. Андриевский Р.А. // Успехи химии. -2009. -**78**, № 9. -С. 889—900.
4. Чураев Н.В. // Коллоид. журн. -2003. -**65**, № 3. -С. 293—305.
5. Еременко Б.В., Мальшева М.Л., Самбур В.П. // Там же. -1989. -**51**, № 1. -С. 32—40.
6. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. -М.: Наука, 1986.
7. Дерягин Б.В., Чураев Н.К. // Журн. Всесоюз. хим. общ-ва им. Д.И. Менделеева. -1989. -**34**, № 2. -С. 151—158.
8. Баран А.А. Полимерсодержащие дисперсные системы. -Киев: Наук. думка, 1986.
9. Запольский А.К., Мишкова-Клименко Н.А., Астрелін І.М. та ін. Фізико-хімічні основи очищення стічних вод: Підр. для студ. вищ. навч. закл. -Київ: Лібра, 2000.
10. Запольский А.К., Баран А.А. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды. -Л.: Химия, 1987.
11. Тарасевич Ю.И., Аксененко Е.К., Бондаренко С.В. и др. // Теорет.и эксперимент. химия. -2008. -**44**, № 5. -С. 315—319.
12. Тарасевич Ю.И. // Там же. -2006. -**42**, №2. -С. 87—91.

Поступила 30.09.2010

УДК 541.135

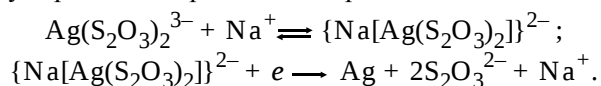
Э.А. Стезярянский, И.А. Гурьянова-Доскоч, А.А. Омельчук

УСКОРЕНИЕ КАТИОНАМИ ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТИОСУЛЬФАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ СЕРЕБРА

Методами гидродинамической вольтамперометрии и потенциометрии с Na^+ -селективным электродом изучено влияние добавок перхлоратов щелочно-земельных металлов на электрохимическое восстановление тиосульфатного комплекса серебра $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$. Добавление катионов щелочно-земельных металлов в раствор, содержащий $1 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} \text{AgClO}_4$ и $25 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, вследствие ион-ионного взаимодействия анионного комплекса $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ с катионами, приводит к образованию более устойчивых ионных пар $\{\text{Me}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^-$. Токи обмена и коэффициенты переноса реакции восстановления этих электрохимически активных ионных пар увеличиваются в ряду $\text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+}$.

ВВЕДЕНИЕ. Интерес к изучению закономерностей электродных процессов в тиосульфатных растворах обусловлен расширяющимся применением тиосульфатных солей в качестве нетоксичного компонента выщелачивающих растворов в гидрометаллургии золота и серебра [1], а также разработкой технологии рациональной утилизации отработанных фотографических фиксажных растворов.

Электрохимическое восстановление тиосульфатных комплексов серебра зависит от концентрации катионов натрия, введенных в раствор в качестве катионов фоновой электролиты. Электрохимически активной частицей при восстановлении тиосульфатных комплексов серебра является внешнесферный ассоциат (ионная пара — ИП) $\{\text{Na}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^{2-}$, образование которого предшествует реакции переноса электрона [2]:



Образование внешнесферных комплексных соединений представляет собой распространенное явление. Большинство внутрисферных комплексов в зависимости от состава раствора образуют внешнесферные ассоциаты с ионами [3, 4]. Ион-ионное взаимодействие в растворах тиосульфатных комплексов серебра влияет на условия образования и электрохимическое восстановление ИП $\{\text{Na}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^{2-}$. Для изменения ион-ионного взаимодействия анионной комплексной частицы $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ с катионами натрия Na^+ в раствор следует ввести другие катио-

ны, например, катионы щелочно-земельных металлов (ЩЗМ). Катионы ЩЗМ часто присутствуют в значительных концентрациях в растворах переработки минерального сырья.

Цель работы — изучение влияния щелочно-земельных катионов на электрохимическое восстановление тиосульфатных комплексов серебра.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Рабочие растворы содержали $1 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} \text{AgClO}_4$, $25 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (соотношение $\text{Ag} : \text{S}_2\text{O}_3$ 1:25) и разное количество перхлоратов натрия, магния, кальция и стронция. (Тиосульфат бария — малорастворимая соль.) Две серии растворов отличались концентрацией катионов ЩЗМ. В I серии концентрация катионов ЩЗМ равнялась концентрации катиона натрия Na^+ ($0.05 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$), во II серии растворов концентрация катионов ЩЗМ ($0.0167 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) создавала такую же ионную силу, как в растворе с $0.1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{Na}^+$. Необходимое значение кислотности растворов ($\text{pH } 9.5 \pm 0.3$) создавали добавлением гидроксида натрия. Электролиты готовили из реактивов квалификации ч.д.а. и бидистиллированной воды.

Исследование кинетики восстановления комплексов серебра проводили методом вращающегося дискового серебряного электрода с использованием потенциостата ИРС-рго М и электрохимического датчика Модуль ЕМ-04 (НТФ Вольта, РФ). Управление потенциостатом и первичную обработку данных осуществляли на персональном компьютере с помощью программы ИРС2000. Равновесную концентрацию ионов натрия Na^+ измеряли иономером И-160 МИ и натрий-селек-

тивным электродом ЭЛИС-112Na (Измерительная техника ИТ, РФ). Перед измерениями ион-селективный электрод выдерживали в 0.01 моль·л⁻¹ растворе NaCl в течение 1 сут.

Диаметр дискового серебряного поликристаллического электрода равнялся 3 мм. Электрод сравнения — хлоридсеребряный, с насыщенным раствором NaCl, вспомогательный электрод — платиновая проволока. Поляризационные кривые снимали в стеклянной термостатируемой ячейке при температуре 25 ± 0.5 °С в атмосфере аргона. Скорость развертки потенциала — 5 мВ·с⁻¹.

Особенности приготовления растворов, подготовки электродов и обработки поляризационных кривых приведены в работе [2].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Поляризационные кривые восстановления тиосульфатных комплексов серебра в растворах, содержащих катионы натрия и ЩЗМ, приведены на рис. 1. Для определения кинетических параметров электрохимического восстановления тиосульфатных комплексов серебра в каждом растворе были получены поляризационные кривые при нескольких скоростях вращения в интервале 500—2500 об·мин⁻¹. Разделение кинетической i_k и диффузионной i_d составляющих тока проводили, представляя зна-

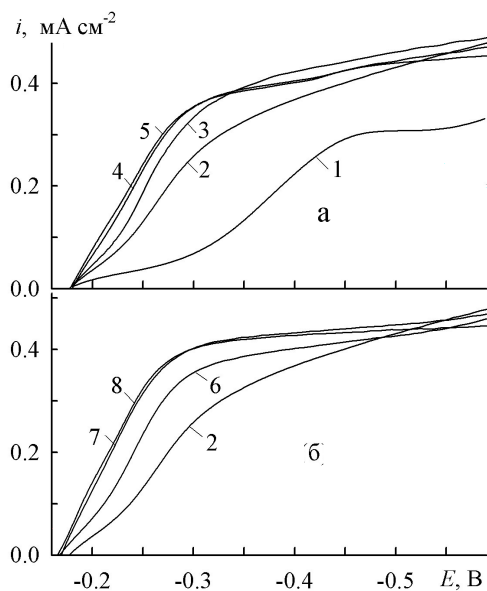


Рис. 1. Поляризационные кривые восстановления тиосульфатных комплексов серебра в растворах, содержащих 0.0167 (а) и 0.05 моль·л⁻¹ (б) ионов Mg²⁺ (3, 5), Ca²⁺ (4, 7), Sr²⁺ (5, 8). Концентрация NaClO₄, моль·л⁻¹: 1, 3–8 — 0.05; 2 — 0.10. Скорость вращения электрода 1000 об·мин⁻¹; ν = 5 мВ·с⁻¹.

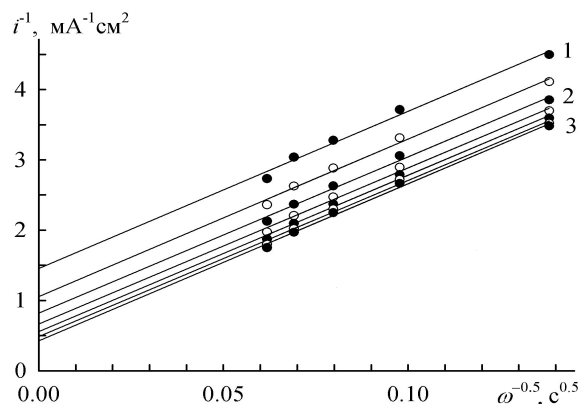


Рис. 2. Зависимости $i^{-1}\omega^{-0.5}$, полученные при разных потенциалах в растворе 3 (состав тот же, что и на рис. 1). Потенциал, В: 1 — -0.259; 2 — -0.281; 3 — -0.325.

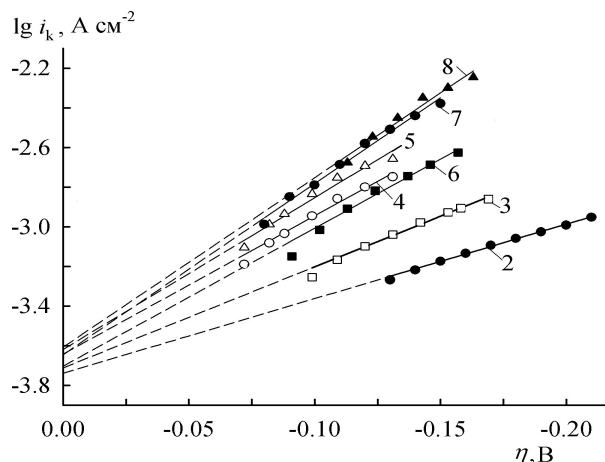


Рис. 3. Зависимости логарифмов кинетических токов от перенапряжения. Обозначение растворов, как на рис. 1.

чения токов при разных потенциалах в координатах $i^{-1}\omega^{-0.5}$ (рис. 2) согласно уравнению [5]:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_d} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{0.6nFG^{2/3}\nu^{-1/6}C\omega^{1/2}}.$$

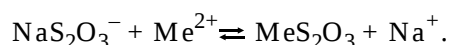
Величины i_k определяли при экстраполяции линейных зависимостей $i^{-1}\omega^{-0.5}$ на ось ординат, наклон прямой использовали для расчета коэффициента диффузии D . Величины кинетических токов i_k представляли в тафелевских координатах $\lg i_k - \eta$ для определения токов обмена и коэффициентов переноса α (рис. 3).

Кинетические параметры реакции электрохимического восстановления тиосульфатных комплексов серебра в присутствии катионов ЩЗМ приведены в таблице.

Кинетические параметры электрохимического восстановления тиосульфатных комплексов серебра в растворах, содержащих 1 ммоль·л⁻¹ AgClO₄, 25 ммоль·л⁻¹ Na₂S₂O₃ и разное количество перхлоратов натрия и ЩЗМ

Раствор	Me ²⁺	C _{Na} ⁺	C _{Me} ²⁺	I, моль·л ⁻¹	-E, В	[Na], ммоль·л ⁻¹	-lg i _{o,2} , А·см ²	α	D·10 ⁻⁶ , см ² ·с ⁻¹
		ммоль·л ⁻¹							
1	—	50.6	0	0.076	0.178	29.8	4.00	0.18	8.6 ± 0.1
2	—	100.6	0	0.126	0.177	77.6	3.74	0.22	9.9 ± 0.1
3	Mg ²⁺	50.6	16.7	0.126	0.177	37.6	3.71	0.30	8.8 ± 0.2
4	Ca ²⁺	50.6	16.7	0.126	0.176	39.1	3.64	0.41	6.9 ± 0.1
5	Sr ²⁺	50.6	16.7	0.126	0.176	40.0	3.62	0.45	6.5 ± 0.1
6	Mg ²⁺	50.6	50.0	0.226	0.168	40.4	3.70	0.41	6.8 ± 0.1
7	Ca ²⁺	50.6	50.0	0.226	0.168	44.1	3.64	0.51	6.7 ± 0.1
8	Sr ²⁺	50.6	50.0	0.226	0.167	44.3	3.61	0.51	6.5 ± 0.1

Добавление в раствор тиосульфатных комплексов серебра перхлоратов ЩЗМ смещает стационарный потенциал в сторону более положительных значений (таблица), при этом сдвиг возрастает с увеличением концентрации катионов ЩЗМ. Такое поведение потенциала характерно для внешнесферного комплексообразования [3]. Равновесная концентрация катионов Na⁺ возрастает при добавлении катионов ЩЗМ в ряду Mg²⁺ < Ca²⁺ < Sr²⁺. Это связано с протеканием реакции конкурирующего комплексообразования в результате увеличения устойчивости ионных пар MeS₂O₃ (lgβ пар ионов тиосульфата с катионами Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺ соответственно равен 0.69, 1.79, 1.91 и 2.04 [6]):



Добавление в раствор перхлоратов ЩЗМ приводит к увеличению токов обмена, коэффициентов переноса и уменьшению коэффициентов диффузии D в той же последовательности катионов (таблица). Зависимости предельных токов, представленные в координатах i_{пр}ω^{-0.5}—i_{пр} в соответствии с уравнением [5]

$$\frac{i_{\text{пр}}}{\omega^{1/2}} = \frac{i_g}{\omega^{1/2}} - \frac{0.62(D/v)^{1/6}}{K(k_1 + k_2)^{1/2}} \cdot i_{\text{пр}}$$

линейно уменьшаются с ростом плотности предельного тока i_{пр} до достижения постоянного значения (рис. 4.). Эти данные указывают на протекание предшествующей химической реакции образования ИП катионов ЩЗМ с комплексным анионом Ag(S₂O₃)₂³⁻. Значения константы устойчивости ИП можно определить по уравнению [2]

$$K = \frac{1}{(i_g\omega^{-0.5} / i_{\text{пр}}\omega^{-0.5} - 1)[\text{Me}]}$$

Уменьшение отношения значения i_гω^{-0.5}, отсекаемого на оси ординат, к величине постоянного значения i_{пр}ω^{-0.5} (рис. 4.), свидетельствует о росте K ИП {Me[Ag(S₂O₃)₂]}⁻ в последовательности Mg²⁺ < Ca²⁺ < Sr²⁺.

ВЫВОДЫ. Устойчивость и токи обмена восстановления ИП {Me[Ag(S₂O₃)₂]}⁻ возрастают в ря-

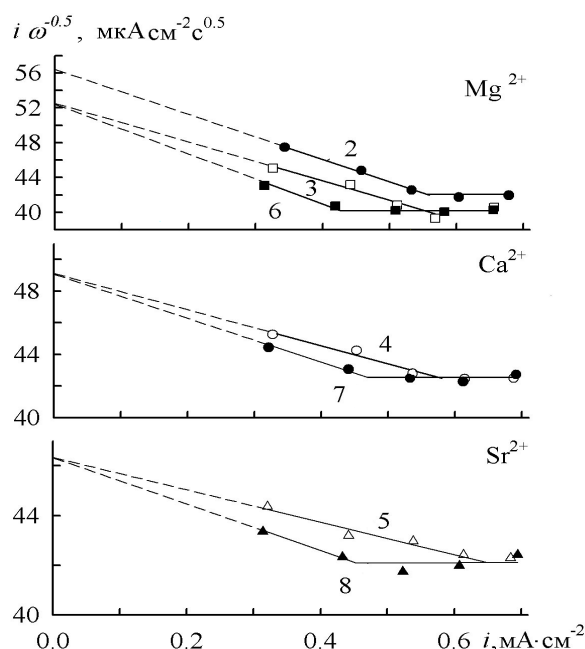
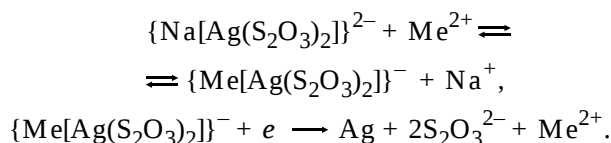


Рис. 4. Зависимости iω^{-0.5}—i для различных Me⁺. Обозначение растворов, как на рис. 1.

ду $\text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} \leq \text{Sr}^{2+}$. Электрохимическое восстановление тиосульфатных комплексов серебра с добавками перхлоратов ЩЗМ протекает с предшествующей химической реакцией:



Радиус гидратированных катионов ЩЗМ из-за уменьшения гидратации снижается в ряду $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+}$. При образовании ИП катионами ЩЗМ с анионом $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ в этой же последовательности происходит большее сближение катиона и аниона. Уменьшение расстояния между центрами гидратированных катионов ЩЗМ и аниона $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ в ИП приводит к ускорению переноса электрона на центральный атом серебра анионного комплекса $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$.

РЕЗЮМЕ. Методами гідродинамічної вольтамперометрії та потенціометрії з Na^+ -селективним електродом вивчено вплив добавок перхлоратів лужно-земельних металів на електрохімічне відновлення тиосульфатного комплексу срібла $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$. Додавання катіонів лужно-земельних металів у розчин, що містить $1 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ AgClO}_4$ і $25 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ внаслідок іон-іонної взаємодії аніонного комплексу $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ з катіонами приводить до утворення більш стійких іонних пар

$\{\text{Me}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^-$. Струми обміну і коефіцієнти переносу реакції відновлення електрохімічно активних іонних пар збільшуються в наступній послідовності: $\text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+}$.

SUMMARY. The influence of additions of alkali-earth (AE) perchlorates on the electrochemical reduction of silver thiosulfate complexes has been studied by hydrodynamic voltammetry and potentiometry with a Na^+ selective electrode. The addition of AE cations to a solution containing 1 mM AgClO_4 and $25 \text{ mM Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ leads to the formation of more stable ion pairs $\{\text{Me}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^-$ due to ion-ion interaction of the anionic complex $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ with cations. The exchange currents and transfer coefficients of the reduction of these electrochemically active ion pairs increases in the order $\text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+}$.

1. Aylmore M.G., Muir D.M. // Miner. Eng. -2001. -**14**, № 2. -Р. 135—174.
2. Стезержанский Э.А., Гурьянова-Доскоц И.А., Омельчук А.А. // Укр. хим. журн. -2010. -**76**, № 1. -С. 34—39.
3. Миронов В.Е., Исаев И.Д. Введение в химию внешнесферных комплексных соединений металлов в растворах. -Красноярск: Изд-во Краснояр. ун-та, 1986.
4. Marcus Y., Hefter G. // Chem. Rev. -2006. -**106**, № 11. -Р. 4585—4621.
5. Плесков Ю.В., Филиновский В.Ю. Вращающийся дисковый электрод. -М.: Наука, 1972.
6. Sillen L.G., Martell E.A. Stability Constants of Metal-Ion Complexes. -London: Chem. Soc., Special Publ. № 17, 1964.

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

Поступила 18.05.2011

УДК 541.13.001.2

В.В. Шелепенко, И.В. Смирнова

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ АНОДНОГО АНАЛИТИЧЕСКОГО СИГНАЛА В ВИДЕ ДВОЙНОГО ПИКА В ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ СИСТЕМЫ СВИНЕЦ—ДИТИЗОН НА РТУТНО-ПЛЕНОЧНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Предложен механизм возникновения анодного аналитического сигнала в виде двойного пика в инверсионной вольтамперометрии системы свинец—дитизон на ртутно-пленочном электроде. Путем моделирования кинетики электродного процесса, осложненного адсорбцией лиганда, выведена аппроксимационная формула, позволяющая численно идентифицировать аналитический сигнал, а также оценить кинетические параметры электродного процесса и адсорбции. Полученная формула подтверждена экспериментально.

ВВЕДЕНИЕ. В инверсионной вольтамперометрии (ИВА) комплексных соединений металлов

аналитические сигналы часто представлены в виде двойных пиков, что обусловливается влиянием

© В.В. Шелепенко, И.В. Смирнова, 2011

адсорбции лиганда или поверхностного комплексного соединения. В литературе такие двойные адсорбционные пики рассматриваются неоднозначно: с одной стороны, как аналитически нежелательные эффекты [1], а с другой, как аналитические сигналы для определения некоторых типов ионов [2].

Поскольку двойной адсорбционный пик несет в себе определенную информацию, как о кинетике электрохимического процесса, так и о кинетике адсорбции, то представляет интерес детальное изучение механизма электрохимической реакции в присутствии адсорбированных поверхностно-активных веществ (ПАВ).

В настоящей работе методом ИВА на ртутно-плёночном электроде (РПЭ) изучали анодный аналитический отклик системы лиганд—металл. В качестве лиганда использовали дитизон (ранее [3] была изучена адсорбция дитизона на ртути). В качестве металла был выбран свинец по следующим соображениям. Известно [4, 5], что адсорбция органических ПАВ на РПЭ зависит от потенциала электрода. При этом максимальная адсорбция наблюдается при величинах потенциалов, близких к нулю. Поэтому существенному влиянию адсорбции ПАВ на ток Фарадея будет подвергаться процесс окисления металлов, имеющих наиболее положительный потенциал пика, к числу которых относится свинец.

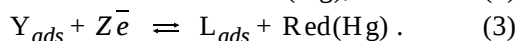
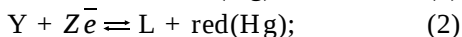
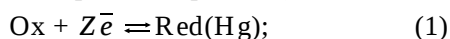
РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.

В рассматриваемой системе протекают следующие процессы.

1. Обратимая адсорбция лиганда L и комплекса Y (L_{ads} и Y_{ads} — адсорбированные лиганд и комплекс): $L \rightleftharpoons L_{ads}$, $Y \rightleftharpoons Y_{ads}$

2. Обратимое комплексообразование (Ox — окисленная форма металла в объеме раствора): $Y \rightleftharpoons L + Ox$, $Y_{ads} \rightleftharpoons L_{ads} + Ox$.

3. Обратимые электрохимические процессы, формирующие анодный аналитический сигнал (Red — восстановленная форма металла в объеме РПЭ, Z — количество электронов, принимающих участие в электродном процессе):



Для создания модели анодного аналитического сигнала примем первое приближение: вклад процессов (2) и (3) в ток Фарадея анодного процесса пренебрежимо мал по сравнению с вкладом процесса (1). Согласно теории активных столкно-

вений, скорость бимолекулярных реакций пропорциональна стерическому фактору, характеризующему вероятность определенной геометрической конфигурации частиц при столкновении [6]. Процессами (2) и (3) можно пренебречь, так как их стерический фактор достаточно мал.

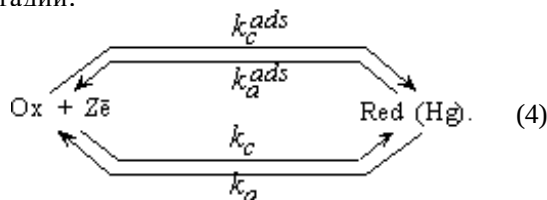
Таким образом, источником аналитического сигнала следует считать только реакцию (1), осложненную адсорбцией лиганда и комплекса.

В отсутствие адсорбции аналитический сигнал процесса (1) имеет вид одиночного пика. В работе [7] был изучен механизм появления такого пика — экстремума функции тока Фарадея в зависимости от потенциала. Передняя ветвь пика формируется за счет экспоненциального роста скорости электрохимической реакции вследствие развертки потенциала. Задняя ветвь пика формируется за счет уменьшения величины концентрации остающейся восстановленной формы металла в амальгаме. Потенциал пика определяет константа скорости анодной реакции: чем меньше величина константы, тем положительнее потенциал пика.

Активная адсорбция дитизона происходит при потенциалах РПЭ, начиная от -0.5 В до нуля. На стадии растворения с линейной разверткой потенциала двойной пик возникает следующим образом. При потенциалах, соответствующих незначительным степеням заполнения поверхности РПЭ адсорбатом, происходит формирование пика вследствие растворения металла через свободную поверхность. Адсорбционная блокировка свободной поверхности РПЭ прерывает нормальное растворение восстановленной формы металла. В результате этого после регистрации первого пика в амальгаме остается еще некоторое количество металла. С продолжением изменения потенциала степень заполнения поверхности адсорбатом увеличивается вплоть до полного заполнения. Адсорбат не препятствует дальнейшему растворению металла в процессе (1). Однако растворение металла через поверхность, занятую адсорбатом, требует большей энергии активации, чем растворение через свободную поверхность. Адсорбция уменьшает величину константы скорости анодного процесса (1). При дальнейшей развертке потенциала происходит формирование второго пика растворения металла через поверхность, занятую адсорбатом. Механизм формирования второго пика такой же, как и в случае со свободной поверхностью [7].

Таким образом, двойной анодный пик растворения свинца в присутствии дитизона описы-

вается процессом, состоящим из двух параллельных стадий:



В схеме процесса (4) k_c и k_a — константы скоростей накопления и растворения металла через свободную поверхность РПЭ, а k_c^{ads} и k_a^{ads} — константы скоростей накопления и растворения металла через поверхность, занятую адсорбатом.

Примем второе приближение: скорости катодных реакций в процессе (4) пренебрежимо малы по сравнению со скоростями анодных реакций [7].

В таком случае процесс (4) можно описать одним кинетическим уравнением:

$$D_{\text{Red}} \left(\frac{\partial C_{\text{Red}}(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = - \left[(1-\theta) \cdot k_a \cdot \exp \left(\beta \frac{ZF}{RT} \varphi(t) \right) + \theta \cdot k_a^{ads} \cdot \exp \left(\beta_{ads} \frac{ZF}{RT} \varphi(t) \right) \right] \cdot C_{\text{Red}}(x,t), \quad (5)$$

где $C_{\text{Red}}(x,t)$ — концентрация восстановленной формы в объеме РПЭ; θ — степень заполнения адсорбатом поверхности РПЭ; D_{Red} — коэффициент диффузии вещества Red в амальгаме; β и β_{ads} — коэффициенты переноса заряда через свободную поверхность и через поверхность, занятую адсорбатом; $\varphi(t)$ — потенциал электрода ($\varphi < 0$); R — универсальная газовая постоянная; T — температура системы. Уравнение (5) описывает поток восстановленной формы металла Red через поверхность РПЭ.

Диффузию металла в очень тонкой ртутной пленке (толщина $l = 10-3$ см) можно считать пренебрежимо малой. В этом случае концентрация Red постоянна и поток определяется следующим образом:

$$D_{\text{Red}} \left(\frac{\partial C_{\text{Red}}(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = l \cdot \frac{dC_{\text{Red}}(0,t)}{dt}. \quad (6)$$

Для рассматриваемого анодного процесса $\varphi(t) = \varphi_0 + \omega t$ (ω — скорость развертки потенциала, φ_0 — потенциал начала развертки). Поскольку время t явно не входит в формулу (5), то удобнее перейти от независимой переменной t к независимой переменной φ :

$$\frac{dC_{\text{Red}}(\varphi)}{d\varphi} = - \left[(1-\theta) \cdot \frac{k_a}{l \cdot \omega} \exp \left(\beta \frac{ZF}{RT} \varphi \right) + \right.$$

$$\left. + \theta \cdot \frac{k_a^{ads}}{l \cdot \omega} \exp \left(\beta_{ads} \frac{ZF}{RT} \varphi \right) \right] \cdot C_{\text{Red}}(\varphi). \quad (7)$$

Равновесная адсорбция дитизона описывается уравнением изотермы Ленгмюра:

$$\theta(\varphi) = \frac{b(\varphi) \cdot C_{Dz}}{1 + b(\varphi) \cdot C_{Dz}}, \quad (8)$$

где $b(\varphi)$ — адсорбционный коэффициент, зависящий от потенциала; C_{Dz} — концентрация дитизона.

В работе [3] была изучена адсорбционная активность дитизона на ртути методом электрокапиллярных кривых. По экспериментальным данным зависимости степени заполнения поверхности дитизоном от потенциала электрода была построена экспериментальная зависимость коэффициента адсорбции от потенциала, которая достаточно точно аппроксимировалась функцией $b(\varphi) = b_0 \exp(\mu \cdot \varphi)$, где b_0 — предэкспоненциальный множитель, μ — параметр, характеризующий степень зависимости коэффициента адсорбции от потенциала.

В этом случае зависимость степени заполнения поверхности от потенциала примет вид:

$$\theta(\varphi) = \frac{b_0 \cdot C_{Dz} \cdot \exp(\mu \cdot \varphi)}{1 + b_0 \cdot C_{Dz} \cdot \exp(\mu \cdot \varphi)}. \quad (9)$$

На рис. 1 изображен вид функции $\theta(\varphi)$. Она имеет точку перегиба, потенциал φ_{inf} в которой равен: $\varphi_{\text{inf}} = \frac{1}{\mu} \cdot \ln \left(\frac{1}{P b_0 \cdot C_{Dz}} \right)$. Наклон этой функции в точке перегиба определяется только коэффициентом μ : $\left(\frac{d\theta(\varphi)}{d\varphi} \right)_{\varphi=\varphi_{\text{inf}}} = \frac{\mu}{4}$. Фактически потенциал перегиба φ_{inf} является потенциалом начала активной адсорбции. Потенциал перегиба становится более отрицательным с ростом концентрации адсорбтива.

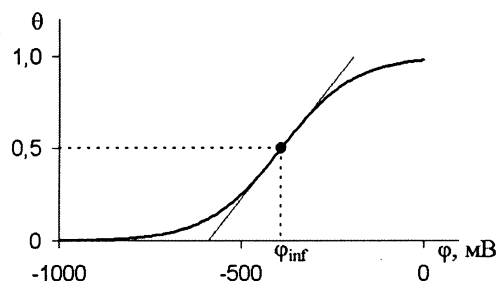


Рис. 1. Вид функции зависимости степени заполнения поверхности от потенциала.

С учетом формулы (9) выражение (7) примет вид:

$$\frac{dC_{\text{Red}}(\varphi)}{d\varphi} = - \left\{ \left[\frac{k_a}{l \cdot \omega} \exp\left(\beta \frac{ZF}{RT} \varphi\right) + b_0 C_{\text{Dz}} \cdot \exp(\mu \cdot \varphi) \cdot \frac{k_a^{\text{ads}}}{l \cdot \omega} \exp\left(\beta_{\text{ads}} \frac{ZF}{RT} \varphi\right) \right] / \left(1 + b_0 \cdot C_{\text{Dz}} \cdot \exp(\mu \cdot \varphi)\right) \right\} \cdot C_{\text{Red}}(\varphi). \quad (10)$$

Для удобства обозначим:

$$\tilde{k}_a = \frac{k_a}{l \cdot \omega}, \quad \tilde{k}_a^{\text{ads}} = \frac{k_a^{\text{ads}}}{l \cdot \omega}, \\ B = b_0 \cdot C_{\text{Dz}}, \quad \tilde{\beta} = \beta \frac{ZF}{RT}, \quad \tilde{\beta}_{\text{ads}} = \beta_{\text{ads}} \frac{ZF}{RT}$$

и введем функцию $f(\varphi)$:

$$f(\varphi) = \frac{\tilde{k}_a \exp(\tilde{\beta} \cdot \varphi) + B \cdot \exp(\mu \cdot \varphi) \cdot \tilde{k}_a^{\text{ads}} \cdot \exp(\tilde{\beta}_{\text{ads}} \cdot \varphi)}{1 + B \cdot \exp(\mu \cdot \varphi)}. \quad (11)$$

Тогда формула (10) запишется в виде:

$$\frac{dC_{\text{Red}}(\varphi)}{d\varphi} = - f(\varphi) \cdot C_{\text{Red}}(\varphi). \quad (12)$$

Из уравнения (12) получаем формулу для производной концентрации Red, определяющей ток Фарадея:

$$\frac{dC_{\text{Red}}(\varphi)}{d\varphi} = - C_{\text{Red}}(\varphi_0) \cdot f(\varphi) \cdot \exp\left(- \int_{\varphi_0}^{\varphi} f(\psi) d\psi\right),$$

где ψ — переменная интегрирования.

Ток Фарадея равен [7] (S — площадь поверхности электрода):

$$I(\varphi) = SZF \cdot l\omega \cdot \frac{dC_{\text{Red}}(\varphi)}{d\varphi} = \\ = -A \cdot f(\varphi) \cdot \exp\left(- \int_{\varphi_0}^{\varphi} f(\psi) d\psi\right), \quad (13)$$

где $A = SZF \cdot l\omega \cdot C_{\text{Red}}(\varphi_0)$ — константа.

Функция (13) в системе с уравнением (11) аппроксимирует аналитический сигнал в виде двойного пика анодного растворения металла, осложненного адсорбцией. Интеграл вычисляется численными методами, исходя из заданных семи кинетических параметров: A , $\tilde{k}_a$, $\tilde{\beta}$, B , μ , $\tilde{k}_a^{\text{ads}}$, $\tilde{\beta}_{\text{ads}}$. Аналитический сигнал идентифицируется путем подбора указанных параметров с целью максимально приблизить аппроксимационную функцию к экспериментальной.

Идентификацию второго пика (адсорбцион-

ного) можно выполнить аналитически, что уменьшает число подбираемых параметров до четырех. В работе [7] была решена эта задача. Параметры $\tilde{k}_a^{\text{ads}}$ и $\tilde{\beta}_{\text{ads}}$ адсорбционного пика определяются по величинам потенциала пика φ_p^{ads} и ширины полупика $\Delta\varphi_{1/2}^{\text{ads}}$:

$$\tilde{\beta}_{\text{ads}} = \frac{2.446}{\Delta\varphi_{1/2}^{\text{ads}}}, \quad \tilde{k}_a^{\text{ads}} = \tilde{\beta}_{\text{ads}} \cdot \exp(-\tilde{\beta}_{\text{ads}} \cdot \varphi_p^{\text{ads}}). \quad (14)$$

Константа A определяется из условия, что аппроксимационная функция (13) в точке потенциала адсорбционного пика совпадает с экспериментальной:

$$A = - \frac{I(\varphi_p^{\text{ads}})}{f(\varphi_p^{\text{ads}})} \cdot \exp\left(\int_{\varphi_0}^{\varphi_p^{\text{ads}}} f(\psi) d\psi\right).$$

Окончательная система уравнений для численной аппроксимации анодного аналитического сигнала в виде двойного пика примет следующий вид:

$$f(\varphi) = \left[\tilde{k}_a \cdot \exp(\tilde{\beta} \cdot \varphi) + B \cdot \exp(\mu \cdot \varphi) \cdot \tilde{\beta}_{\text{ads}} \cdot \exp(\tilde{\beta}_{\text{ads}}(\varphi - \varphi_p^{\text{ads}})) \right] / (1 + B \cdot \exp(\mu \cdot \varphi)), \quad (15)$$

$$I(\varphi) = I(\varphi_p^{\text{ads}}) \cdot \frac{f(\varphi)}{f(\varphi_p^{\text{ads}})} \cdot \exp\left(\int_{\varphi_0}^{\varphi_p^{\text{ads}}} f(\psi) d\psi - \int_{\varphi_0}^{\varphi} f(\psi) d\psi\right). \quad (16)$$

В этом случае идентификация производится путем подбора четырех кинетических параметров: $\tilde{k}_a$, $\tilde{\beta}$, B и μ . При этом идентифицируется только первый пик.

Алгоритм подбора параметров для идентификации первого пика следующий: $\tilde{\beta}$ определяет наклон передней ветви первого пика; μ — наклон задней ветви первого пика; B — смещение задней ветви первого пика вдоль оси аргумента; $\tilde{k}_a$ — высоту первого пика, которая изменяется при варьировании параметров $\tilde{\beta}$, μ и B .

Для экспериментальной проверки полученных теоретических закономерностей были проведены следующие исследования. В режиме ИВА на РПЭ регистрировались вольт-амперные характеристики системы свинец—дитизон (растворитель дитизона — ацетон) на водном фоне. Эксперименты проводили при варьировании концентрации дитизона в пределах от $2.7 \cdot 10^{-6}$ до $2.5 \cdot 10^{-5}$ М. Кон-

центрация свинца составляла $2.0 \cdot 10^{-5}$ М. Вольтамперограммы снимали при постоянной скорости развертки потенциала 20 мВ/с. Проверили пропорциональную зависимость величины параметра B от концентрации дитизона. Для каждой вольтамперограммы по формуле (14) определяли параметры k_a^{ads} и β_{ads} . Затем численными методами согласно уравнениям (15) и (16), в соответствии с приведенным алгоритмом подбирали параметры k_a , β , B и μ путем минимизации погрешности аппроксимации. Погрешность аппроксимации оценивали по критерию R — отношению разности в площадях экспериментальной и аппроксимационной кривых к площади экспериментальной кривой [9]:

$$R = \frac{\int_{\Phi_{beg}}^{\Phi_{fin}} |I_{exp}(\psi) - I_{appr}(\psi)| d\psi}{\int_{\Phi_{beg}}^{\Phi_{fin}} I_{exp}(\psi) d\psi}.$$

Интегрирование проводили численными методами в пределах от потенциала начала двойного пика Φ_{beg} до потенциала конца двойного пика Φ_{fin} . Результаты экспериментов приведены в таблице.

На рис. 2 представлено несколько аналитических сигналов в виде двойных пиков. Кружочками нанесены соответствующие аппроксимационные кривые. Как видно и из рис. 2, и по величинам критерия R , математическая модель (15), (16) достаточно точно аппроксимирует экспериментальный аналитический сигнал. Точность аппроксимации подтверждает не только правильность

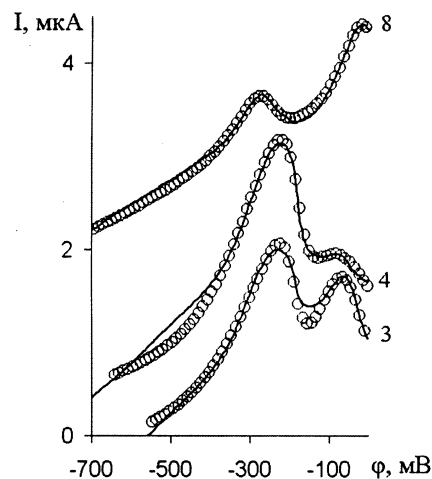


Рис. 2. Аналитические сигналы (номера 3, 4, 8 соответствуют приведенным в таблице) в виде двойных пиков и аппроксимационные кривые (кружочки).

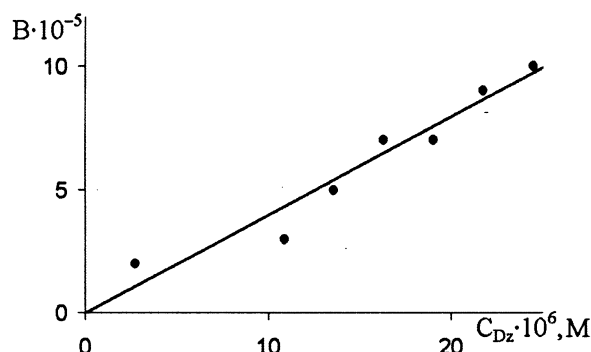


Рис. 3. Зависимость величины параметра B от концентрации дитизона.

Значения критерия R и зависимость параметров B , μ , β , β_{ads} , k_a , k_a^{ads} от концентрации дитизона C_{Dz}

№ п/п	$C_{Dz} \cdot 10^6$, М	$R \cdot 100$, %	$B \cdot 10^{-5}$	$\mu \cdot 10^2$, 1/мВ	β	β_{ads}	$k_a \cdot 10^3$	$k_a^{ads} \cdot 10^4$
							см/с	
1	2.72	8.11	2.0	4.67	0.13	0.12	5.98	6.81
2	10.88	6.34	3.0	8.17	0.16	0.17	1.06	2.88
3	13.60	5.01	5.0	7.01	0.14	0.24	1.88	13.80
4	16.32	8.38	7.0	7.79	0.15	0.18	2.88	9.98
5	19.04	9.89	7.0	8.17	0.16	0.17	3.64	7.10
6	21.76	9.14	9.0	7.79	0.18	0.47	8.56	22.34
7	24.48	17.85	10.0	5.84	0.16	0.34	4.50	10.15
8	24.48	16.77	10.0	5.45	0.20	0.35	10.00	9.68

предложенной модели электрохимического процесса, но и правильность модели адсорбции дитизона, зависящей от потенциала РПЭ.

На рис. 3 представлена зависимость величины параметра B от концентрации дитизона. Пропорциональность этой зависимости также является экспериментальным подтверждением теоретической модели. Коэффициент пропорциональности зависимости B от C_{Dz} — параметр $b_0 = 4 \cdot 10^{10} \text{ М}^{-1}$.

Аппроксимационная формула позволяет идентифицировать как кинетические параметры двух параллельных электрохимических процессов, так и параметры кинетики ад-

сорбции. Предложенная модель открывает перспективы для изучения свойств двойного слоя.

РЕЗЮМЕ. Запропоновано механізм виникнення анодного аналітичного сигналу у вигляді подвійного піка в інверсійній вольтамперометрії системи свинець—дитизон на ртутно-плівковому електроді. Шляхом моделювання кінетики електродного процесу, ускладненого адсорбцією ліганда, отримано апроксимаційну формулу, що дозволяє чисельно ідентифікувати аналітичний сигнал, а також оцінити кінетичні параметри електродного процесу та адсорбції. Одержана формула підтверджена експериментально.

SUMMARY. The mechanism of origination of an anodic analytical signal in the form of double peak in inversion voltammetry systems lead—dithizon on a mercury film electrode is offered. By modeling of kinetics of the electrode process complicated by adsorption, the approximating formula allowing numerically to identify an analytical signal is gained. The formula allows to estimate nu-

merically kinetic parameters of electrode process and adsorption. The received formula is confirmed experimentally.

1. Бонд А. Полярографические методы в аналитической химии / Пер. с англ. -М.: Химия, 1983.
2. Выдра Ф., Штулик К., Юлакова Э. Инверсионная вольтамперометрия / Пер. с чешск. -М.: Мир, 1980.
3. Смирнова И.В. Дис. ... канд. хим. наук. -Томск, 1996.
4. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. -М.: Высш. шк., 1984.
5. Левин А.И. Теоретические основы электрохимии. -М.: Металлургия, 1972.
6. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. -М.: Высш. шк., 2001.
7. Шелепенко В.В. // Укр. хим. журн. -2010. № 11. -С. 17—22.
8. Органическая электрохимия: В 2-х кн.: Кн. 1: Пер. с англ. / Под. ред. В.А. Петросяна и Л.Г. Феоктистова. -М.: Химия, 1988.
9. Ларин С.Л. Дисс. ... канд. хим. наук. -Томск: Томский политехнический университет, 2005.

Донбасский государственный технический университет

Поступила 30.03.2011