

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№6

Том 83
июнь
2017

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна хімія

- ИВАХА Н.Б., БЕРЕЖНИЦЬКА О.С., ТРУНОВА О.К., РУСАКОВА Н.В., САВЧЕНКО І.О. Синтез і дослідження моно- та гетероядерних алілацетоацетатів Cu(II) та Nd(III) 73
- ЄВСЄЄВА М.В., ПАНЧЕНКО Т.І., РАНСЬКИЙ А.П. Гетерометалеві стибій(III) та бісмут(III) вмісні координаційні сполуки купруму(II) і ніколу(II) з N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидом 81
- СТРУТИНСЬКА Н.Ю., ЛІВІЦЬКА О.В., СЛОБОДЯНИК М.С. Синтез карбонат- та боратвмісних кальцій фосфатів апатитового типу та їх дослідження 89
- ПЕРЕПЕЛИЦЯ О.П., САМЧУК А.І., КРАСЮК О.П., ПЕТРЕНКО Т.В., ХОМЕНКО Б.С., ЛАЗАРЕНКО М.М. Дослідження взаємодії бішофіту та калій хлориду з фосфатною кислотою у водному розчині 94

Фізична хімія

- РОЖДЕСТВЕНСЬКА Л.М., ДЗЯЗЬКО Ю.С., ЗМІЄВСЬКИЙ Ю.Г., ВАСИЛЮК С.Л., РУДЕНКО А.С. Органо-неорганічні мембрани та теоретичне моделювання їх отруєння в процесі баромембранного очищення біологічних розчинів 101
- БЕРСІРОВА О.Л., БИК С.В., КУБЛАНОВСЬКИЙ В.С. Електроосадження сплавів Ni-Re з сульфаматного та цитратного електролітів 110
- КРАВЧЕНКО О.В., ПЕРШИНА К.Д. Термохімічні та мікроструктурні властивості суміші порошкове залізо—графіт—алюмосилікат 117
- МАЛЬОВАНІЙ С.М., ГАЛАГУЗ В.А., ПАНОВ Е.В. Рідкофазний синтез нанокристалів LiFePO₄ і електрохімічні властивості катодів на їх основі 125

Содержание

Неорганическая химия

- ИВАХА Н.Б., БЕРЕЖНИЦКАЯ А.С., ТРУНОВА Е.К., РУСАКОВА Н.В., САВЧЕНКО И.О. Синтез и исследование моно- и гетероядерных аллилацетоацетатов Cu(II) и Nd(III) 73
- ЕВСЕЕВА М.В., ПАНЧЕНКО Т.И., РАНСКИЙ А.П. Гетерометаллические сурьму(III)- и висмут(III)содержащие координационные соединения меди(II) и никеля(II) с N,N'-бис(салицилиден)семикарбазидом 81
- СТРУТИНСКАЯ Н.Ю., ЛИВИЦКАЯ О.В., СЛОБОДЯНИК Н.С. Синтез карбонат- и боратсодержащих кальций фосфатов апатитового типа и их исследование 89
- ПЕРЕПЕЛИЦА А.П., САМЧУК А.И., КРАСЮК О.П., ПЕТРЕНКО Т.В., ХОМЕНКО Б.С., ЛАЗАРЕНКО М.М. Исследование взаимодействия бишофита и калий хлорида с фосфатной кислотой в водном растворе 94

Физическая химия

РОЖДЕСТВЕНСКАЯ Л.М., ДЗЯЗЬКО Ю.С., ЗМИЕВСКИЙ Ю.Г., ВАСИЛЮК С.Л., РУДЕНКО А.С. Органо-неорганические мембраны и теоретическое моделирование их отравления в процессе баромембранной очистки биологических растворов	101
БЕРСИРОВА О.Л., БЫК С.В., КУБЛАНОВСКИЙ В.С. Электроосаждение сплавов Ni-Re из сульфаматного и цитратного электролитов	110
КРАВЧЕНКО А.В., ПЕРШИНА Е.Д. Термохимические микроструктурные свойства смеси порошкового железа-графит-алюмосиликат	117
МАЛЕВАНЫЙ С.М., ГАЛАГУЗ В.А., ПАНОВ Э.В. Жидкофазный синтез нанокристаллов LiFePO_4 и электрохимические свойства катодов на их основе	125

Contents

Inorganic Chemistry

IVAKHA N.B., BEREZHNYTSKA O.S., TRUNOVA O.K., RUSAKOVA N.V., SAVCHENKO I.O. Synthesis and study of mono- and heteronuclear allyl acetoacetates of Cu(II) and Nd(III)	73
EVSEEVA M.V., PANCHENKO T.I., RANSKIY A.P. Heterometal antimony(III)- and bismuth(III)-containing coordination compounds of copper(II) and nickel(II) with N,N'-bis(salicylidene)semicarbazide	81
STRUTYNSKA N.Yu., LIVITSKA O.V., SLOBODYANIK N.S. Synthesis of carbonate and borate-containing calcium phosphates with apatite-type structure and their investigation	89
PEREPELYTSYA O.P., SAMCHUK A.I., KRASIUK O.P., PETRENKO T.V., HOMENKO B.S., LAZARENKO M.M. Interaction of bishofite and potassium chloride with phosphoric acid in aqueous solution	94

Physical Chemistry

ROZHDESTVENSKA L.M., DZYAZKO Yu.S., ZMIEVSKII Yu.G., VASILYUK S.V., RUDENKO O.S. Organic-inorganic membranes and theoretical model of fouling for baromembrane purification of biological solutions	101
BERSIROVA O.L., BYK S.V., KUBLANOVSKY V.S. Electrodeposition of Ni-Re alloys from sulfamate and citrate electrolytes	110
KRAVCHENKO A.V., PERSHINA K.D. Thermochemical and microstructural properties of the powdered iron-graphite-alumosilicate mixture	117
MALOVANYI S.M., GALAGUZ V.A., PANOV E.V. Liquid-phase synthesis of nanocrystals of LiFePO_4 and electrochemical properties of the cathodes on their base	125

УДК 541.49: 546.56 + 546.657 + 547-316-54-386

Н.Б.Іваха¹, О.С.Бережницька^{1,4}, О.К.Трунова^{1*}, Н.В.Русакова², І.О.Савченко³

СИНТЕЗ І ДОСЛІДЖЕННЯ МОНО- ТА ГЕТЕРОЯДЕРНИХ АЛІЛАЦЕТОАЦЕТАТІВ Cu(II) ТА Nd(III)

¹ Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України, просп. академіка Палладіна, 32-34, Київ, 03142, Україна² Фізико-хімічний інститут ім. О.В.Богатського НАН України, Люстдорфська дорога, 86, Одеса, 65000, Україна³ Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 60, Київ, 01033, Україна⁴ Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського", просп. Перемоги, 37, Київ, 03056, Україна* e-mail: trunova@ionc.kiev.ua

Вперше синтезовано новий гетерометалічний комплекс Cu(II) та Nd(III) з ненасиченим β-кетоестером — алілацетоацетатом $[\text{CuNd}(\text{alacac})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Методами ЕСДВ, ІЧ-спектроскопії і ДТА встановлено гідратний склад комплексу та спосіб координації металів з функціональними групами ліганду. Визначено, що до складу комплексу входять 3 молекули води, 2 з яких займають внутрішньосферне положення. Методом радикальної полімеризації гетерометалічного комплексу одержано полімер $[\text{CuNd}(\text{alacac})_5]_n$. На основі співставлення спектроскопічних характеристик гетероядерного комплексу та гетерометалополімеру показано, що в полімері координаційний вузол металів не змінюється. Результати досліджень люмінесцентних характеристик свідчать, що у випадку гетерометалічного комплексу люмінесценція відсутня, що обумовлено гасінням люмінесцентного сигналу іонами Cu(II).

Ключові слова: гетерометалічний комплекс, алілацетоацетат, неодим, купрум, полімер, люмінесценція.

ВСТУП. Інтерес до дослідження β-дикарбонільних комплексів з ненасиченими замісниками обумовлений як особливостями будови, так і різноманітністю сфер їх практичного застосування [1–3]. Останнім часом зусилля дослідників спрямовані на одержання нових матеріалів із заданими властивостями. Наявність в одній сполуці іонів двох металів різної природи дозволяє варіювати властивостями координаційних сполук, що відкриває нові перспективи до їх застосування як прекурсорів функціональних матеріалів у магнетотехніці, каталізі, оптоелектроніці, для одержання тонких плівкових матеріалів методом хімічного осадження з газової фази тощо [4].

Існує ряд методик одержання гетеромета-

лічних комплексів (ГМК) на основі лантанідів: шляхом екзокоординації монометального *d*-комплексу [5], синтез *d-f*-комплексів, в яких як основний, так і додатковий ліганд може виступати в якості містка [6], утворення змішаних катіонно-аніонних комплексів.

Серед особливо перспективних слід відзначити ГМК з підвищеними люмінесцентними характеристиками, оскільки *d*-блок може виступати донором енергії ліганду та сенсibilізувати люмінесценцію комплексу в порівнянні з монометальними сполуками лантанідів [7–10]. Так, для цинквмісних гетерометалічних комплексів на основі РЗЕ відмічено збільшення люмінесценції (до 8 разів) [11, 12], для купрумвмісних ГМК — значне зниження лю-

мінесценції [13, 14] та відсутність впливу ряду *d*-металів (Zn, Cu, Cd, Ni) на люмінесцентні властивості [15].

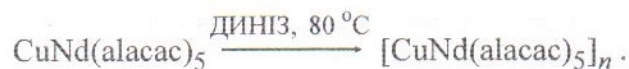
У літературі відсутні дані щодо гетерометалічних металополімерів на основі ненасичених β-дикарбонільних сполук, синтезованих шляхом гомополімеризації мономерних ГМК, що обумовлює актуальність даного дослідження з метою одержання нових поліфункціональних матеріалів.

Тому метою роботи є синтез, дослідження будови і фізико-хімічних властивостей β-дикарбонільних мономерних та полімерних ГМК Nd(III) і Cu(II) на основі алілацетоацетату (alacac).

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Для синтезу ГМК використовували ацетат купруму $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), нітрат неодиму $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), алілацетоацетат (без додакової очистки). ГМК синтезували наступним чином: готували окремі розчини солей металів з водно-спиртовим розчином алілацетоацетату у співвідношенні 1:1, які в подальшому додавали один до одного. Після цього до одержаної суміші ($\text{Cu}:\text{Nd}:\text{alacac}=1:1:2$) добавляли алілацетоацетат, виходячи зі співвідношення $\text{Cu}:\text{Nd}:\text{alacac}=1:1:5$ при надлишку ліганду ~15 %. Розчини перемішували на магнітній мішалці протягом 40 хв при рН 8, при цьому випадали осаді ГМК, які відфільтровували та висушували за кімнатної температури на повітрі.



Полімеризацію синтезованих ГМК проводили з ініціатором азо-біс-ізобутиронітрил (ДИНІЗ) при 80 °С за схемою:



Одержані гетерометалічні комплекси представляють собою аморфні порошки бірюзового забарвлення.

Синтезовані сполуки охарактеризовані методами ІЧ-спектроскопії, ЕСДВ, термогравіметрії, електронної мікроскопії та люмінесцентним аналізом. Гідратний склад комплексів та їх термічні характеристики встановлено методом ДТА. Термограми записували на дериватографі Q-1500°D системи F.Paulik–J.Paulik–L.Er-

dey в інтервалі температур 20–700 °С зі швидкістю нагріву 5 °С/хв у платиновому тиглі за присутності носія (безводного Al_2O_3). ІЧ-спектри реєстровано на спектрометрі Specord M80 в області 400–4000 cm^{-1} у таблетках з KBr. Спектри дифузного відбиття в області 300–1100 нм реєструвались на спектрофотометрі UV-VIS-IR Shimadzu UV-3600.

Гомополімеризацію синтезованих ГМ-комплексів проводили згідно з методикою [16].

Спектри збудження і люмінесценції твердих комплексів реєстрували на спектрофлуориметрі Fluorolog FL 3-22, Horiba Jobin Yvon (Xe-лампа 450 W) з використанням світлофільтра OC 11 з подальшим їх коригуванням з урахуванням розподілу випромінювання ксенонової лампи та чутливості ФЕУ. Як приймач випромінювання для ІЧ-області застосовували фотоопір InGaAs (DSS-IGA020L, Electro-Optical Systems, Inc, США), охолоджували до температури рідкого азоту.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. З метою встановлення способу координації металів з алілацетоацетатом були зняті ІЧ-спектри одержаних ГМ-комплексів. Аналіз спектрів показав, що в області 400–600 cm^{-1} присутні смуги, які відповідають ν коливанням зв'язку М–О, причому вони дещо зміщені в область низьких частот та розщеплені порівняно з ІЧ-спектрами монометалічних комплексів (табл. 1). Це підтверджує утворення ГМК та дозволяє припустити певну нерівноцінність зв'язків М–О, що обумовлено як різною природою металів у комплексах, так і їх різним координаційним оточенням, а також опосередковано підтверджує зміну симетрії координаційного поліедру при утворенні гетерометалічних комплексів. Як і для монометалічних комплексів $\text{M}(\text{alacac})_n$ ($\text{M} = \text{Cu(II)}, \text{Nd(III)}$; $n = 2; 3$) смуги валентних коливань $\nu(\text{CO})$ і $\nu(\text{CC})$ в ІЧ-спектрах одержаних ГМК лежать у діапазоні 1400–1600 cm^{-1} , бо є проміжними між валентними коливаннями одинарного та подвійного зв'язку, що характерно для бідентатно-координованих β-дикарбонільних лігандів з делокалізованою системою π -зв'язків в хелатному кільці [17, 18]. Зміщення в довгохвильову область та розщеплення даних смуг свідчить про координацію

Таблиця 1

Характеристичні частоти в ІЧ-спектрах

Комплекс	(MO)+ $\delta_{\text{хел. кільця}}$	$\nu_s(\text{CC})$	$\nu_{as}(\text{CO})$	$\nu_{as}(\text{CC})$	$\nu_s(\text{CO})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
Cu(alacac) ₂	420, 435, 488, 530	1459	1414	1529	1589	1635	—
[Cu(alacac) ₂] _n	410, 470	1450	1420	1536	1601	—	—
Nd(alacac) ₃ ·2H ₂ O	415, 450, 463, 500, 560	1480	1450	1518, 1540	1616, 1640	1670	3435
[Nd(alacac) ₃] _n	420, 445, 460, 505, 570	1452	1410	1515	1635	—	—
[CuNd(alacac) ₅ ·2H ₂ O]·H ₂ O	420, 440, 455, 550, 570	1460	1422	1530	1592, 1600	1650	3150–3550
[CuNd(alacac) ₅] _n	420, 435, 450, 560, 575	1420	1415	1515	1594, 1605	—	—

функціональних груп іонами металів різної природи. ІЧ-спектри гетерометалічних полімерів аналогічні до спектрів полімерних монокомплексів [19], проте смуга в області 1620–1680 см⁻¹, яка відповідає $\nu_s(\text{C}=\text{C})$, спостерігається у вигляді плеча, а не зникає, як у випадку монометалічних металополімерів. Цей факт обумовлений наявністю більшої кількості кінцевих ненасичених груп у ГМ-полімері, що викликано стеричними труднощами при зшиванні елементарних ланок в полімерну структуру.

У високочастотній області спектрів (3200–3600 см⁻¹) для синтезованих ГМК спостерігаються широкі смуги невисокої інтенсивності, які обумовлені утворенням водневих зв'язків О–Н, що можна пояснити входженням до складу комплексів молекул води.

Для визначення гідратного складу синтезованих комплексів був проведений ДТА-аналіз як моно-, так і гетерометалічних комплексів. Для комплексу Cu(alacac)₂ процес дегідратації починається при 86 °С з втратою маси 2.1 %, що відповідає відщепленню сорбованої води. Подальше нагрівання комплексу супроводжується ендоефектами в області 182–477 °С з максимумами при 255, 321 та 434 °С ($\Delta m = 16.0 \%$), що свідчить про відщеплення алільних замісників ліганду (255 °С). Ендоефекти при більш високих температурах можуть бути обумовлені як плавленням та олігомеризацією сполуки, так і структурними перебудовами в молекулі металокомплексу. Подальше нагрівання супроводжується рядом екзо- (498 °С) та ендоефектів (649, 696 °С) та приводить

до руйнування комплексу шляхом розкладу органічної частини молекули.

У випадку купрумвмісного полімеру в інтервалі температур 170–600 °С спостерігається ряд незначних ендоефектів при температурах 271, 348, 453, 533 °С, що, ймовірно, обумовлено сублимацією металополімеру. Оскільки на кривій ДТА при втраті маси 70 % відсутні значні термoeфекти, то говорити про розклад молекули некоректно.

Терморозклад комплексу Nd(alacac)₃·2H₂O починається при 130 °С і супроводжується відщепленням двох координованих та однієї сорбованої (90 °С) молекул води, при цьому втрата маси становить 8.65 % ($\Delta m_{\text{теор}} = 8.7 \%$). Ендоефектам в діапазоні температур 188–562 °С відповідає поступове відщеплення алільних замісників –CH₂–CH=CH₂ (двох — при 188–487 °С та одного — при 562 °С). Для цього процесу сумарна втрата маси становить 20.9 % ($\Delta m_{\text{теор}} = 20.4 \%$). Подальше нагрівання приводить до руйнування комплексу, яке супроводжується рядом термoeфектів. Термограма металополімеру [Nd(alacac)₃]_n відрізняється від термограми мономерного комплексу, що свідчить про різний механізм термічного розкладу обох сполук. Для неодимвмісного полімеру при 132 °С відбувається видалення молекул води, які знаходяться в пустотах металополімеру. Втрата маси в діапазоні температур 92–602 °С та ряд незначних ендоефектів обумовлені як перегрупуванням, так і розривом зв'язків між сусідніми молекулами у структурі металополімеру. На жаль, кількісно оцінити

термограму доволі складно у зв'язку з відсутністю даних щодо молекулярної маси металополімеру.

Терморозклад мономерного гетерометалічного комплексу $[\text{CuNd}(\text{alacac})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ супроводжується дегідратацією сполуки в температурному інтервалі 95–190 °С, що відповідає відщепленню однієї адсорбованої та двох координованих молекул води ($\Delta m_{\text{експ}} = 5.74\%$, $\Delta m_{\text{теор}} = 5.7\%$) (рис. 1). Подальше зростання температури до 280 °С супроводжується незначними ендоефектами при 225 та 250 °С та втраченою маси ~60%, що відповідає сублімації комплексу. Ряд слабких екзоэффектів при 348, 360,

458 та 495 °С свідчить про розклад органічної частини молекули. Аналіз проведених термічних досліджень дозволяє зробити висновок, що одержаний ГМК більш термічно стійкий, ніж відповідні монометалічні комплекси. Слід відмітити, що в монометалічних комплексах при температурах 160–180 °С без ініціатора відбувається часткова олігомеризація комплексів. У випадку ГМК такі процеси не спостерігаються, імовірно, через стеричні ускладнення.

Про утворення гетерометалічного комплексу також свідчать зміни інтенсивності та положень смуг переходів в електронних спектрах відбиття твердих зразків. В ГМК $[\text{CuNd}(\text{alacac})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ порівняно з монометалічними комплексами смуги π – π -переходів ліганду суттєво зміщені, змінюється їх форма та розщеплення. Зокрема, для $\text{Nd}(\text{alacac})_3$ смуга π – π -переходу містить один максимум з енергією 35090 см^{-1} , для $\text{Cu}(\text{alacac})_2$ спостерігаються 3 максимуми при 39063 , 36360 , 34483 см^{-1} , а у випадку гетерометалічного комплексу ця смуга розщеплена на п'ять компонент з енергіями 40486 , 36900 , 35714 , 32154 , 31250 см^{-1} . Останній факт свідчить про різну координацію лігандів до іонів металів та, очевидно, обумовлений різними довжинами зв'язків М–L у молекулах моно- та гетерометалічних комплексів.

В ЕСДВ гетерометалічних сполук присутні смуги, які відповідають d - d -переходам іона Cu^{2+} і f - f -переходам іона Nd^{3+} (рис. 2, табл. 2). Дані смуги в спектрах ГМК порівняно з відповідними смугами в спектрах моноядерних комплексів зазнають bathochromic зміщення (15 – 1000 см^{-1}) та подекуди розщеплені, що може свідчити як про утворення ГМК, так і про інше координаційне оточення іонів-комплексуювачів (зокрема, іону міді (II)) в гетероядерному комплексі порівняно з моноядерними.

Для металополімерного ГМ-комплексу $[\text{NdCu}(\text{alacac})_5]_n$ порівняно з мономерним ГМК спостерігається незна-

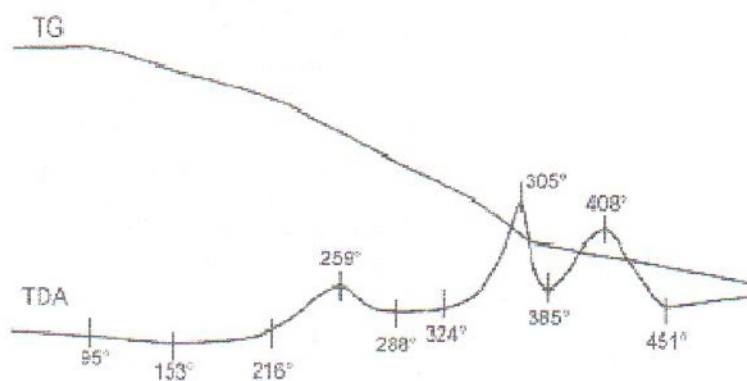


Рис. 1. Термограма гетерометалічного комплексу $[\text{CuNd}(\text{alacac})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

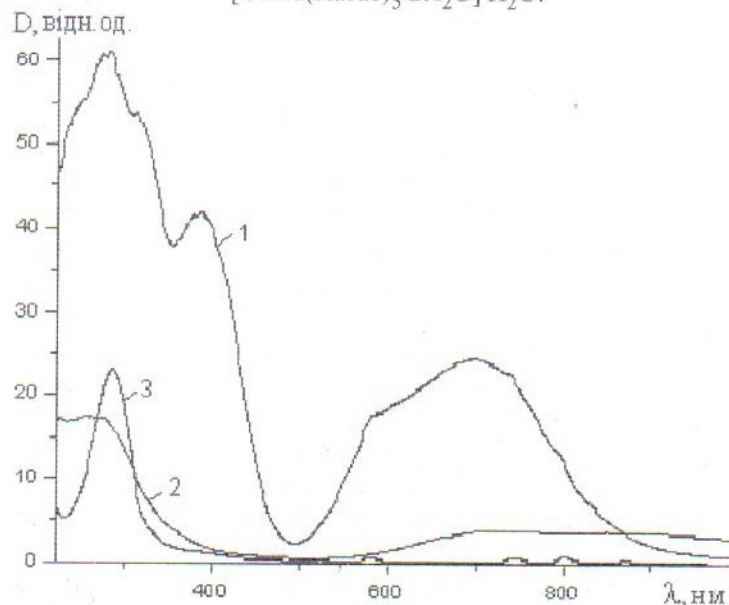


Рис. 2. Спектри дифузного відбиття $[\text{CuNd}(\text{alacac})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{Cu}(\text{alacac})_2$ (2), $\text{Nd}(\text{alacac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3).

Таблиця 2

Енергії переходів (см⁻¹) в ЕСДВ моно- та гетероядерних комплексів

Перехід	Cu(alacac) ₂	Nd(alacac) ₃ ·2H ₂ O	[CuNd(alacac) ₅ ·2H ₂ O]H ₂ O	[CuNd(alacac) ₅] _n
$4I_{9/2} \rightarrow 2P_{3/2}$	—	—	26455, 25907, 25575	26385, 25907
$4I_{9/2} \rightarrow 2D_{5/2}$	—	—	24450, 24213, 24096	24643, 24231
$4I_{9/2} \rightarrow 2P_{1/2}$	—	23201	23256	23554
$4I_{9/2} \rightarrow 2K_{15/2}$	—	—	21739	21626
$4I_{9/2} \rightarrow 2G_{9/2}$	—	21000	20790	21010
$4I_{9/2} \rightarrow 4G_{9/2}$	—	19450	19840, 19530	19850
$4I_{9/2} \rightarrow 4G_{7/2}$	—	18975	19048	18457
$4I_{9/2} \rightarrow 2G_{7/2}$	—	17138	17153	17674
$4I_{9/2} \rightarrow 4F_{9/2}$	—	14610	15037, 14728	15302
$4I_{9/2} \rightarrow 4F_{7/2} + 4S_{3/2}$	—	13410	13550, 13386, 13210	13600
$4I_{9/2} \rightarrow 4H_{9/2} + 4F_{5/2}$	—	12480	12820, 12626, 12392, 12048	12005, 12500
$4I_{9/2} \rightarrow 4F_{3/2}$	—	—	11820, 11778, 11601	11990
$B_{1g} \rightarrow E_g$	17985	—	16990	16500
$B_{1g} \rightarrow A_{1g}$	14950	—	14600	14800

чне зміщення спектральних ліній в області як високих, так і низьких енергій, що свідчить про впорядкування та ущільнення структури металополімеру. Проте, зважаючи на відсутність додаткового розщеплення смуг поглинання, можна припустити близьку будову та симетрію мономерного та полімерного гетерометалічних комплексів.

Спектр збудження як мономеру Nd(alacac)₃·2H₂O, так і полімеру [Nd(alacac)₃]_n у твердому стані складається з широкої смуги в області 300–400 нм з максимумом при 355 нм (рис. 3, крива 1). При збудженні в максимумі цієї смуги для зразків неодиму спостерігається 4f-люмінесценція (рис. 3, крива 2). Спектр люмінесценції Nd(alacac)₃·2H₂O характеризується добре розділеними лініями, характерними для іона Nd³⁺, що відносяться до переходів зі збудженого рівня іона $4F_{3/2}$ на мультиплети основного рівня $4I_{9/2}$ (872, 877, 892 і 897 нм), $4I_{11/2}$ (1061 нм) і $4I_{13/2}$ (1330 нм). Смуга переходу $4F_{3/2} \rightarrow 4I_{9/2}$ розщеплена на чотири компоненти, що відповідає некубічній симетрії поля лігандів. Відсутність розщеплення смуги переходу $4F_{3/2} \rightarrow 4I_{11/2}$ свідчить про наяв-

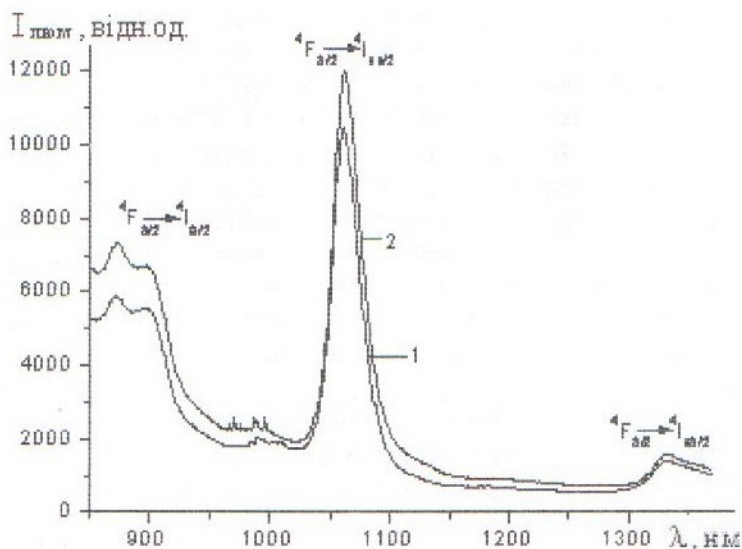


Рис. 3. Спектри люмінесценції Nd(alacac)₃·2H₂O (1), [Nd(alacac)₃]_n (2) ($\lambda_{365} = 362$ нм, $t = 20$ °C).

ність одного координаційного центру. При збудженні 355 нм для полімерного зразка спостерігається 4f-люмінесценція Nd³⁺ з інтегральною інтенсивністю в 1.2 разів вищою, ніж у мономера. Але при цьому положення максимумів та розщеплення смуг відповідних переходів практично не змінюються, що свідчить про однакове координаційне оточення

центрального іона в обох сполуках. Квантові виходи 4f-люмінесценції для мономеру і полімеру неодиму з алілацетоацетатом практично однакові (0.00015 та 0.00018). Тобто полімеризація не сприяє підвищенню ефективності люмінесценції, що може бути обумовлено як стеричним фактором, так і низьким ступенем полімеризації металополімерів. Скоріше за все, при полімеризації $\text{Nd}(\text{alacac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ утворюється сітчастий полімер, в якому відбувається екранування випромінюючих центрів.

Відомо, що іони $\text{Cu}(\text{II})$ гасять люмінесцентні сигнали як органічних лігандів, так і іонів лантанідів, що підтверджується відсутністю в купрумвмісних комплексах РЗЕ 4f-люмінесценції у видимій та ІЧ-області. Як правило, гасіння спостерігається навіть при малих концентраціях іонів $\text{Cu}(\text{II})$ у сполуках за умови утворення гетерометалічного комплексу та значне зниження інтенсивності люмінесценції при утворенні подвійних солей. У випадку мономерного $[\text{CuNd}(\text{alacac})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{H}_2\text{O}$ та металополімерного $[\text{CuNd}(\text{alacac})_5]_n$ комплексів люмінесценція відсутня, що підтверджує гасіння люмінесценції іоном купруму (II) та опосередковано свідчить про утворення ГМК. Відсутність люмінесценції у ГМК можна пояснити також збільшенням енергії триплетних рівнів лігандів в ГМК, в яких відбувається безвипромінювальна втрата енергії збудження при її передачі на нижче розташований рівень 3d-металу.

ВИСНОВКИ. Вперше синтезовано гетерометалічний комплекс $[\text{CuNd}(\text{alacac})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{H}_2\text{O}$ та металополімер на його основі. З використанням фізико-хімічних методів аналізу визначено склад та спосіб координації лігандів до іонів металів. Полімеризація не приводить до суттєвої зміни геометрії координаційних поліедрів, що підтверджують спектральні характеристики комплексів. Дослідження люмінесцентних характеристик показало, що для монометалічних комплексів неодиму інтенсивність та ефективність люмінесценції як мономеру, так і металополімеру практично однакові, що обумовлено екрануванням випромінюючих центрів сусідніми ланками полімеру внаслідок утворення зшитих

структур полімерів. Встановлено, що у ГМК координація іона купруму (II) викликає гасіння люмінесценції іона неодиму.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МОНО- И ГЕТЕРОЯДЕРНЫХ АЛЛИЛАЦЕТОАЦЕТАТОВ $\text{Cu}(\text{II})$ И $\text{Nd}(\text{III})$

Н.Б.Иваха¹, А.С.Бережницкая^{1,4}, Е.К.Трунова^{1*}, Н.В.Русакова², И.О.Савченко³

¹ Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, просп. академika Палладина, 32–34, Киев, 03142, Украина

² Физико-химический институт им. А.В.Богатского НАН Украины, Люстдорфская дорога, 86, Одесса, 65000, Украина

³ Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, ул. Владимирская, 60, Киев, 01033, Украина

⁴ Национальный технический университет Украины "Киевский политехнический институт им. Игоря Сикорского", просп. Победы, 37, Киев, 03056, Украина

* e-mail: trunova@ionc.kiev.ua

Впервые синтезирован новый гетерометаллический комплекс $\text{Cu}(\text{II})$ и $\text{Nd}(\text{III})$ с ненасыщенным β -кетоефиром — аллилацетоацетатом $[\text{CuNd}(\text{alacac})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{H}_2\text{O}$. Методами ЭСДО, ИК-спектроскопии и ДТА установлен гидратный состав комплекса и способ координации металлов с функциональными группами лиганда. В состав ГМ-комплекса входят 3 молекулы воды, 2 из которых занимают внутрисферное положение. Методом радикальной полимеризации гетерометаллического комплекса получен полимер $[\text{CuNd}(\text{alacac})_5]_n$. На основе сопоставления спектроскопических характеристик гетероядерного комплекса и гетерометаллополимера показано, что в полимере координационный узел металлов не изменяется. Результаты исследований люминесцентных характеристик свидетельствуют, что в случае гетерометаллического комплекса люминесценция отсутствует, что обусловлено тушением люминесцентного сигнала ионами $\text{Cu}(\text{II})$.

К л ю ч е в ы е с л о в а: гетерометаллический комплекс, аллилацетоацетат, неодим, купрум, полимер, люминесценция.

SYNTHESIS AND STUDY OF MONO- AND HETERONUCLEAR ALLYL ACETOACETATES OF $\text{Cu}(\text{II})$ AND $\text{Nd}(\text{III})$

N.B.Ivakha¹, O.S.Berezhnitska^{1,4}, O.K.Trunova^{1*}, N.V.Rusakova², I.O.Savchenko³

¹ V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 32–34 Palladin Avenue, Kyiv, 03142, Ukraine

² A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of National Academy of Sciences, 86 Lustdorf road, Odessa, 65080, Ukraine

³ Taras Shevchenko National University of Kyiv, 64/13 Volodymyrska Str., Kyiv, 01601, Ukraine

⁴ National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", 37 Peremohy Avenue, Kyiv, 03056, Ukraine

The new heterometallic complex of Cu(II) and Nd(III) with unsaturated β -ketoester — allyl acetoacetate $[\text{CuNd}(\text{alacac})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ was synthesized for the first time. The hydrate composition of the complex and the method of coordination of metals with functional groups of the ligand were established by the methods of ESD, IR-spectroscopy, and DTA. It is shown, that the GM complex contains 3 water molecules, 2 of which occupy an intraspheric position. The polymer $[\text{CuNd}(\text{alacac})_5]_n$ based on heterometallic complex was obtained by the method of radical polymerization. Comparing the spectroscopic characteristics of the heteronuclear complex and heterometallopolymer, it is shown, that in the polymer the the coordination environment of the metals does not change. Investigation of luminescent characteristics has shown, that in the case of a heterometallic complex there is no luminescence, which is due to quenching of the luminescent signal by Cu(II) ions.

Key words: heterometallic complex, allyl acetoacetate, neodymium, copper, polymer luminescence.

ЛІТЕРАТУРА

- Vigato P.A., Peruzzo V., Tamburini S. The evolution of β -diketone or β -diketophenol ligands and related complexes // *Coord. Chem. Rev.* -2009. - **253**. -P. 1099–1201.
- Milanova M., Zaharieva J., Manolov I. et al. Lanthanide complexes with β -diketones and coumarin derivatives: synthesis, thermal behaviour, optical and pharmacological properties and immobilisation // *J. Rare Earths*. -2010. -**28**. -P. 66–74.
- Гарновский А.Д., Уфлянд И.Е., Васильченко И.С. и др. Металлокомплексы β -дикетонных производных // *Рос. хим. журн.* -2004. -**1**. -С. 5–14.
- Kuz'mina N.P., Malkerova I.P., Alikhanian A.S., Gleizes A.N. The use of 3d-metal complexes as ligands to prepare volatile 4f–3d heterobimetallic complexes // *J. Alloys Comp.* -2004. -**374**. -P. 315–319.
- Bucci R., Magri A.D., Magri A.L., Napoli A. On the reaction of iron (III) with chromium (III)-DTPA chelating agent // *Polyhedron*. -2000. -**19**, № 24–25. -P. 2421–2425.
- Chen Yan., She Shi., Zheng L. et al. Heteronuclear M(II)–Ln(III) (M = Co, Mn; Ln = La, Pr, Sm, Gd, Dy and Er) coordination polymers: Synthesis, structures and magnetic properties // *Polyhedron*. -2011. -**30**. -P. 3010–3016.
- Lu X., Bi W., Chai W. et al. Tetranuclear NIR luminescent Schiff-base Zn–Nd complexes // *New J. Chem.* -2008. -**31**. -P. 127–131.
- Yang X., Jones R.A., Lynch V. et al. Synthesis and near infrared luminescence of a tetrametallic Zn_2Yb_2 architecture from a trinuclear Zn_3L_2 Schiff base complex // *Dalton Trans.* -2005. -**5**. -P. 849–851.
- Xu H.-B., Shi L.-X., Ma E. et al. Diplatinum alkynyl chromophores as sensitizers for lanthanide luminescence in Pt_2Ln_2 and Pt_2Ln_4 (Ln = Eu, Nd, Yb) arrays with acetylide-functionalized bipyridine/phenanthroline // *Chem. Commun.* -2006. -**15** -P. 1601–1603.
- Chi Yu-Xian, Niu Shu-Yun, Wang Ru et al. Syntheses, structures and photophysical properties of heteronuclear Zn–Ln coordination complexes // *J. Luminescence*. -2011. -**131**. -P. 1707–1713.
- Hanaoka K., Kikuchi K., Kojima H. et al. Development of a Zinc Ion-Selective Luminescent Lanthanide Chemosensor for Biological Applications // *J. Amer. Chem. Soc.* -2004. -**126**, № 39. -P. 12470–12476.
- Reany O., Gunnlaugsson T., Parker D. A model system using modulation of lanthanide luminescence to signal Zn^{2+} in competitive aqueous media // *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* -2000. -**2**. -P. 1819–1831.
- Parker D., Williams J.A.G. Luminescence behaviour of cadmium, lead, zinc, copper, nickel and lanthanide complexes of octadentate macrocyclic ligands bearing naphthyl chromophores // *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* -1995. -**7**. -P. 1305–1314.
- Barja B., Baggio R., Garland M.T. et al. Crystal structures and luminescent properties of terbium (III) carboxylates // *Inorg. Chim. Acta*. -2003. -**346**. -P. 187–196.
- Wolcan E., Villata L., Caparelli A.L., Feliz M.R. Temperature effects on the quenching of the $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ emission of $\text{Eu}(6,6,7,7,8,8,8\text{-heptafluoro-2,2-dimethyl-3,5-octanedionate})_3$ by a Cu(II) macrocycle // *Photochem. Photobiol. Sci.* -2004. -**3**. -P. 322–327.
- Трунова О.К., Бережницька О.С., Іваху Н.Б. та ін. Мономерні та полімерні комплекси ербію (III) з β -дикарбонільними лігандами // *Укр. хим. журн.* -2015. -**81**, № 9. -С. 12–19.
- Nehoroshkov V.P., Kamalov G.L., Geltvaiv I.I. About the relationship between IR spectral properties of β -diketonates 3d-transition metals and their

structure // *Russ. J. Coord. Chem.* -1984. -**10**, № 4. -С. 459-465.

18. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.

19. Savchenko I., Berezhnyska O., Smola S. et al. Nowel polymer metal complexes as precursors for electroluminescent materials // *Functional materials.* -2012. -**19**, № 4. -Р. 1-8.

REFERENCES

1. Vigato P.A., Peruzzo V., Tamburini S. The evolution of β -diketone or β -diketophenol ligands and related complexes. *Coord. Chem. Rev.* 2009. **253**. 1099.
2. Milanova M., Zaharieva J., Manolov I., Getzova M., Todorovsky D. Lanthanide complexes with β -diketones and coumarin derivatives: synthesis, thermal behaviour, optical and pharmacological properties and immobilisation. *J. Rare Earths*. 2010. **28**. 66.
3. Garnovsky A.D., Ufliand I.E., Vasyli'chenko I.S., Uraev A.I., Burlov A.S., Bicherov A.V., Anpilova E.L., Korshunov O.Yu. Metallocomplexes of β -diketone derivatives. *Russian Chemical Journal*. 2004. **1**. 5.
4. Kuz'mina N. P., Malkerova I.P., Alikhanyan A.S., Gleizes A.N. The use of $3d$ -metal complexes as ligands to prepare volatile $4f$ - $3d$ heterobimetallic complexes. *J. Alloys Comp.* 2004. **374**. 315.
5. Bucci R., Magri A.D., Magri A.L., Napoli A. On the reaction of iron (III) with chromium (III)-DTPA chelating agent. *Polyhedron*. 2000. **19** (24-25): 2421.
6. Chen Yan., She Shi., Zheng L., Hu B., Chen W., Xu B., Chen Z., Zhou F., Li Ya. Heteronuclear M(II)-Ln(III) (M = Co, Mn; Ln = La, Pr, Sm, Gd, Dy and Er) coordination polymers: Synthesis, structures and magnetic properties. *Polyhedron*. 2011. **30**. 3010.
7. Lu X., Bi W., Chai W., Song J., Meng J., Wong W.Y., Wong K., Jones R.A. Tetranuclear NIR luminescent Schiff-base Zn-Nd complexes. *New J. Chem.* 2008. **31**. 127.
8. Yang X., Jones R.A., Lynch V., Oye M.M., Holmes A.L. Synthesis and near infrared luminescence of a tetrametallic Zn_2Yb_2 architecture from a trinuclear Zn_3L_2 Schiff base complex. *Dalton Trans.* 2005. **5**. 849.
9. Xu H.-B., Shi L.-X., Ma E., Zhang L.-Y., Wei Q.-H., Chen Z.-N. Diplatinum alkynyl chromophores as

sensitisers for lanthanide luminescence in Pt_2Ln_2 and Pt_2Ln_4 (Ln = Eu, Nd, Yb) arrays with acetylide-functionalized bipyridine/phenanthroline. *Chem. Commun.* 2006. **15**. 1601.

10. Chi Yu-Xian, Niu Shu-Yun, Wanga Ru, Jin Jing, Zhang Guang-Ning Syntheses, structures and photophysical properties of heteronuclear Zn-Ln coordination complexes. *J. Luminescence*. 2011. **131**. 1707.
11. Hanaoka K., Kikuchi K., Kojima H. Urano Y., Tet-suo N. Development of a Zinc Ion-Selective Luminescent Lanthanide Chemosensor for Biological Applications. *J. Amer. Chem. Soc.* 2004. **126** (39): 12470.
12. Reany O., Gunnlaugsson T., Parker D. A model system using modulation of lanthanide luminescence to signal Zn^{2+} in competitive aqueous media. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* 2000. **2**. 1819.
13. Barja B., Baggio R., Garland M.T., Aramendia P.F., Peca O., Perec M. Crystal structures and luminescent properties of terbium(III) carboxylates. *Inorg. Chim. Acta*. 2003. **346**. 187.
14. Wolcan E., Villata L., Caparelli A.L., Fñliz M.R. Temperature effects on the quenching of the $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ emission of Eu(6,6,7,7,8,8,8-heptafluoro-2,2-dimethyl-3,5-octanedionate)₃ by a Cu(II) macrocycle. *Photochem. Photobiol. Sci.* 2004. **3**. 322.
15. Parker D., Williams J.A.G. Luminescence behaviour of cadmium, lead, zinc, copper, nickel and lanthanide complexes of octadentate macrocyclic ligands bearing naphthyl chromophores. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* 1995. **7**. 1305.
16. Trunova O.K., Berezhnyska O.S., Ivakha N.B., Rogovtsov O.O., Savchenko I.O. Трунова О.К., Бережницька О.С., Іваха Н.Б., Роговцов О.О., Савченко І.О. The monomeric and polymer complexes of Er(III) with β -dicarbonyl ligands. *Ukrainian Chemical Journal*. 2015. **81** (9): 12.
17. Nehoroshkov V.P., Kamalov G.L., Geltvaiv I.I. About the relationship between IR spectral properties of β -diketonates $3d$ -transition metals and their structure. *Russ. J. Coord. Chem.* 1984. **10** (4): 459.
18. Nakamoto K. *Infrared Spectroscopy of Inorganic and Coordination Compounds*. (Moscow: Mir, 1991).
19. Savchenko I., Berezhnyska O., Smola S., Fedorov Ya., Ivakha N. Nowel polymer metal complexes as precursors for electroluminescent materials. *Functional materials*. 2012. **19** (4): 1.

Надійшла 06.06.2017

М.В.Євсєєва, Т.І.Панченко*, А.П.Ранський

ГЕТЕРОМЕТАЛЕВІ СТИБІЙ (III)- ТА БІСМУТ (III)ВМІСНІ КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ КУПРУМУ (II) І НІКОЛУ (II) З N,N'-БІС(САЛІЦИЛІДЕН)СЕМИКАРБАЗИДОМ

Вінницький національний технічний університет,

Хмельницьке шосе, 95, Вінниця, 21021, Україна

* e-mail: tpanchenko88@gmail.com

Синтезовано нові гетерометалеві стибій (III)- та бісмут (III)вмісні координаційні сполуки купруму (II) і ніколу (II) з N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидом. На основі даних елементного аналізу, ІЧ-спектроскопічних, магнетохімічних та термогравіметричних досліджень встановлено склад та вірогідну будову координаційних сполук загальної формули $M[M^2L'M^3Cl_3]$ ($M = K^+, NH_4^+$; $M^2 = Cu^{2+}, Ni^{2+}$; $M^3 = Sb^{3+}, Bi^{3+}$; $H_3L' = N,N'$ -біс(саліциліден)семикарбазид). Вивчено електричні властивості сполук і показано, що вони є низькоомними напівпровідниками і можуть знайти застосування на практиці при виготовленні термочутливих елементів у терморезисторах.

Ключові слова: гетерометалеві координаційні сполуки, стибій (III), бісмут (III), купрум (II), нікол (II), семикарбазон саліцилового альдегіду, напівпровідники.

ВСТУП. Гетерометалеві координаційні сполуки — перспективні нові матеріали, що мають цінні електрохімічні, магнітні, електричні, електронні, каталітичні та біологічні властивості [1–3]. Вони також можуть використовуватись як прекурсори для отримання оксидних керамік різного типу і призначення [4, 5]. Проте одержання таких координаційних сполук традиційним методом синтезу є багатостадійним і складним процесом, має ряд недоліків у порівнянні з прямим [6] і матричним [7] способами, які успішно використовуються та досліджуються в останні 40–50 років.

Раніше [8] нами були синтезовані гетерометалеві координаційні сполуки купруму (II), ніколу (II) або кобальту (II) і лужно-земельних елементів з N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидом загальної формули $E[ML']_x \cdot xH_2O$ і $E[CoL' \cdot (H_2O)_2]_x \cdot 4H_2O$ ($M^{2+} = Cu, Ni$; $E^{2+} = Ca, Sr, Ba$; $x = 3–5$; $H_3L' = N,N'$ -біс(саліциліден)семикарбазид) та вивчені їх фізико-хімічні властивості.

У даній роботі наведені результати експериментальних досліджень з синтезу гетерометалевих координаційних сполук загальної формули $M^1[M^2L'M^3Cl_3]$ I–VIII ($M^1 = K^+, NH_4^+$;

$M^2 = Cu^{2+}, Ni^{2+}$; $M^3 = Sb^{3+}, Bi^{3+}$; $H_3L' = N,N'$ -біс(саліциліден)семикарбазид), для яких на основі даних магнетохімічних, термогравіметричних та ІЧ-спектроскопічних досліджень встановлено склад та будову.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Для синтезу семикарбазону саліцилового альдегіду (H_2L), вихідних комплексних сполук і сполук I–VIII використовували органічні сполуки — $H_2NC(=O)NHNH_2 \cdot HCl$, $2-OHC_6H_4C(=O)H$, $CH_3COONa \cdot 3H_2O$; органічні розчинники — хлороформ, ацетон та неорганічні сполуки — $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, $SbCl_3$, $BiCl_3$, NH_4OH , KOH . Всі речовини класифікації ч.

Вміст металів у вихідних та отриманих сполуках визначали після попереднього термічного розкладання синтезованих комплексів у суміші концентрованих розчинів нітратної та сульфатної кислот: купрум — йодометрично [9]; нікол і бісмут — гравіметрично [9, 10], стибій — броматометричним титруванням [11]. Вміст нітрогену в H_2L , вихідних та синтезованих сполуках I–VIII визначали мікрометричним методом по Дюма [12], а хлору — шляхом спалювання наважки в атмосфері кисню з подаль-

шим потенціометричним титруванням [12].

ІЧ-спектри поглинання записували на ІЧ-Фур'є спектрометрі Nicolet iS10 фірми Thermo Fisher Scientific в інтервалі $4000\text{--}375\text{ см}^{-1}$ з максимальною роздільною здатністю 0.4 см^{-1} . Співвідношення сигнал/шум: 35000/1 пік-до-піку при вимірюванні протягом однієї хвилини при роздільній здатності 4 см^{-1} . Обробку спектрів здійснювали на ліцензійному русифікованому програмному забезпеченні OMNIC 8.0 (Windows XP, Vista). Зразки досліджували в природному стані, без виконання спеціальної пробопідготовки. Дериватограми записували на дериватографі системи Паулік-Паулік-Ердей MOM ОД-102 в атмосфері повітря в інтервалах температур $20\text{--}500\text{ }^{\circ}\text{C}$ зі швидкістю зміни температури 2.5 град/хв і $20\text{--}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ зі швидкістю 5 град/хв . Магнітну сприйнятливість сполук визначали при кімнатній температурі методом Гюї. Стандартом для калібрування служив $\text{Co}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$. Діамагнітні поправки враховували відповідно до роботи [13]. Ефективні магнітні моменти визначали за формулою:

$$\mu_{\text{еф}} = (8\chi_{\text{м}}T)^{1/2}.$$

Електричні властивості синтезованих сполук вивчали у вигляді спресованих зразків за допомогою тераомметра Е6-13А в діапазоні вимірювань $10\text{--}10^{14}\text{ Ом}$. Температуру контролювали за допомогою термопари мідь-константан і потенціометра ПП-63. Характеристики напівпровідникових матеріалів розраховували за формулами, наведеними в роботі [14].

H_2L . Семикарбазон саліцилового альдегіду отримували при змішуванні 1.12 г (0.01 моль) семикарбазиду солянокислого, 1.22 г (0.01 моль) саліцилового альдегіду і 1.36 г (0.01 моль) $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в 50 мл водно-етанольної суміші (1:1). Реакційну суміш перемішували при нагріванні на водяній бані при температурі $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ упродовж 30 хв . Після охолодження з реакційної суміші випадав світло-жовтий осад, який фільтрували на фільтрі Шотта, промивали холодним етанолом і висушували на повітрі при кімнатній температурі до постійної маси. Вихід — 1.71 г (95.5%). $T_{\text{пл}} = 174\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Знайдено, %: N 23.18. $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$. Розраховано, %: N 23.46.

$\text{K}[\text{CuL}']$. Комплексну сполуку $\text{K}[\text{CuL}']$ ($\text{H}_3\text{L}' = \text{N}, \text{N}'\text{-біс(саліциліден)семикарбазид}$) отримували шляхом взаємодії гарячого етанольного розчину $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, семикарбазону саліцилового альдегіду H_2L , саліцилового альдегіду і калій гідроксиду у мольному співвідношенні 1:1:1:5 відповідно. Вихід — 1.4 г (73%).

Знайдено, %: N 10.51, Cu 16.55. $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}_3\text{KCu}$. Розраховано, %: N 10.97, Cu 16.59.

Аналогічно синтезували і інші комплексні сполуки складу $\text{M}^1[\text{M}^2\text{L}']\cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^1 = \text{K}^+$, NH_4^+ ; $\text{M}^2 = \text{Cu}^{2+}$, Ni^{2+} ; $x = 0, 1\text{--}5$; $\text{H}_3\text{L}' = \text{N}, \text{N}'\text{-біс(саліциліден)семикарбазид}$). Результати елементного аналізу і фізико-хімічні властивості сполук складу $\text{M}^1[\text{M}^2\text{L}']\cdot x\text{H}_2\text{O}$ наведено в роботах [15, 16].

$\text{K}[\text{Cu}(\text{L}')\cdot \text{SbCl}_3]$ (I). Наважку 0.96 г (0.0025 моль) $\text{K}[\text{CuL}']\cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{H}_3\text{L}' = \text{N}, \text{N}'\text{-біс(саліциліден)семикарбазид}$) попередньо витримували при $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ в сушильній шафі до припинення зміни маси зразка, а потім розчиняли в 50 мл хлороформу при нагріванні. Отриману суспензію фільтрували і додавали до гарячого ($65\text{ }^{\circ}\text{C}$) фільтрату 0.57 г (0.0025 моль) SbCl_3 , розчиненого в мінімальній кількості ацетону. При цьому колір реакційної суміші змінювався з коричневого на темно-зелений. З гарячого розчину випадав дрібнокристалічний осад темно-зеленого кольору, який витримували на водяній бані впродовж години, далі охолоджували. Осад залишали на ніч під маточним розчином, а потім фільтрували на фільтрі Шотта, ретельно промивали попередньо зневодненим етанолом, етером і сушили в ексікаторі над CaCl_2 до постійної маси. Вихід 1.48 г (96.7%). Аналогічно синтезували інші (II–VIII) гетерометалеві комплексні сполуки. Результати елементного аналізу сполук I–VIII наведено в табл. 1.

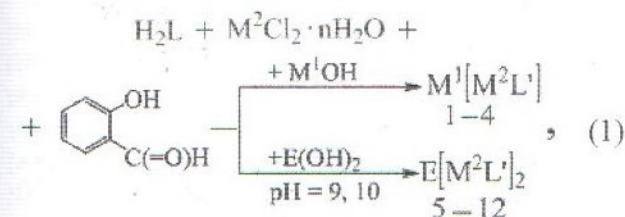
ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Раніше нами [8] та в роботах [15, 16] взаємодією семикарбазону саліцилового альдегіду (H_2L), етанольних розчинів солей $\text{M}^2\text{Cl}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^2 = \text{Cu}^{2+}$, Ni^{2+} , Co^{2+} ; $n = 2, 6$), саліцилового альдегіду та водно-етанольних розчинів гідроксидів амонію, калію і лужно-земельних металів (Ca, Sr, Ba) були отримані координаційні сполуки 1–12 за загальною схемою:

Таблиця 1

Фізико-хімічні характеристики комплексних сполук I–VIII

Сполука	Загальна формула	Колір	$T_{\text{розкл.}}, ^\circ\text{C}$	Знайдено Розраховано, %				Брутто-формула	Вихід, %
				$M^{2+}(\text{Cu}, \text{Ni})$	$M^{3+}(\text{Sb}, \text{Bi})$	N	Cl		
I	$\text{K}[\text{Cu}(\text{L}')\text{SbCl}_3]$	Темно-зелений	380	<u>10.12</u> 10.39	<u>19.58</u> 19.95	<u>6.82</u> 6.87	<u>17.42</u> 17.39	$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}_3\text{Cl}_3\text{KCuSb}$	96.7
II	$\text{NH}_4[\text{Cu}(\text{L}')\text{SbCl}_3]$	Зелений	390	<u>10.34</u> 10.76	<u>20.81</u> 20.66	<u>9.27</u> 9.48	<u>18.09</u> 18.01	$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_3\text{Cl}_3\text{CuSb}$	95.6
III	$\text{K}[\text{Cu}(\text{L}')\text{BiCl}_3]$	Темно-зелений	330	<u>9.12</u> 9.10	<u>29.25</u> 29.92	<u>5.82</u> 6.01	<u>14.98</u> 15.23	$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}_3\text{Cl}_3\text{KCuBi}$	93.7
IV	$\text{NH}_4[\text{Cu}(\text{L}')\text{BiCl}_3]$	Зелений	340	<u>9.26</u> 9.38	<u>30.77</u> 30.85	<u>8.30</u> 8.27	<u>15.75</u> 15.70	$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_3\text{Cl}_3\text{CuBi}$	93.2
V	$\text{K}[\text{Ni}(\text{L}')\text{SbCl}_3]$	Коричневий	400	<u>9.73</u> 9.69	<u>20.18</u> 20.15	<u>6.86</u> 6.94	<u>17.44</u> 17.57	$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}_3\text{Cl}_3\text{KNiSb}$	97.0
VI	$\text{NH}_4[\text{Ni}(\text{L}')\text{SbCl}_3]$	„	420	<u>10.06</u> 10.02	<u>20.78</u> 20.84	<u>9.61</u> 9.56	<u>18.19</u> 18.17	$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_3\text{Cl}_3\text{NiSb}$	96.4
VII	$\text{K}[\text{Ni}(\text{L}')\text{BiCl}_3]$	„	370	<u>8.52</u> 8.46	<u>29.83</u> 29.99	<u>5.99</u> 6.06	<u>14.41</u> 15.34	$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}_3\text{Cl}_3\text{KNiBi}$	95.7
VIII	$\text{NH}_4[\text{Ni}(\text{L}')\text{BiCl}_3]$	„	380	<u>8.69</u> 8.73	<u>30.98</u> 31.08	<u>8.31</u> 8.33	<u>15.77</u> 15.82	$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_3\text{Cl}_3\text{NiBi}$	94.3

Примітка. $\text{H}_3\text{L}' = \text{N}, \text{N}'$ -біс(саліциліден)семикарбазид.

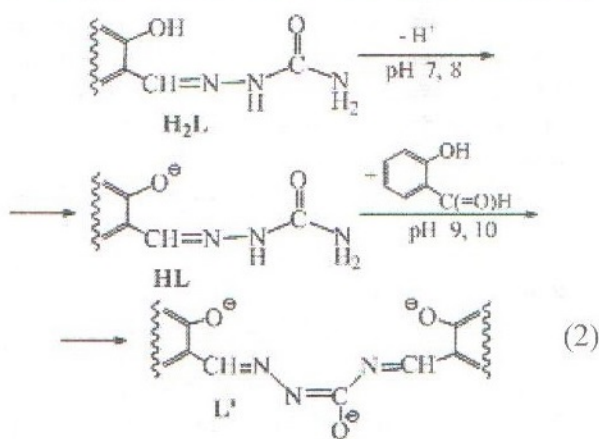


$\text{M}^1 = \text{K}^+, \text{NH}_4^+$; $\text{M}^2 = \text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}$; $\text{E} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$; $\text{H}_3\text{L}' = \text{N}, \text{N}'$ -біс(саліциліден)семикарбазид.

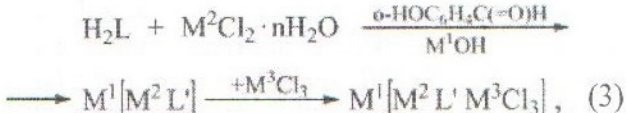
Встановлено [8], що виділення комплексів 5–12 проходить через утворення проміжних координаційних сполук $[\text{M}^2(\text{HL})\text{Cl}]$ та супроводжується зміною складу і реакційної спроможності ліганду, який вже входить до складу проміжних координаційних сполук у послідовності, поданій на схемі (2).

У проміжному комплексі $[\text{M}^2(\text{HL})\text{Cl}]$ зміщення електронної густини до кінцевої аміногрупи збільшує значення від'ємного заряду на атомі N^4 , що приводить до взаємодії з молекулою саліцилового альдегіду та утворення комплексів складу $\text{M}^1[\text{M}^2\text{L}']$.

У продовження цих робіт [8, 17] та з метою отримання нових гетерометалевих ком-



плексів, до складу яких входять три катіони металу, нами були синтезовані координаційні сполуки $\text{M}^1[\text{M}^2\text{L}'\text{M}^3\text{Cl}_3]$ за схемою:



$\text{M}^1 = \text{K}^+, \text{NH}_4^+$; $\text{M}^2 = \text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$; $\text{M}^3 = \text{Sb}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$; H_2L – семикарбазон саліцилового альдегіду; $\text{H}_3\text{L}' = \text{N}, \text{N}'$ -біс(саліциліден)семикарбазид.

Реакцію (схема (3)) проводили при незначному нагріванні (65 °С) суміші калій або амоній $[N,N'$ -біс(саліциліден)семикарбазидатокупратів (II)] чи ніколатів (II) у хлороформі і хлоридів стибію (III) або бісмуту (III) в ацетоні, перемішуючи реакційну масу. При цьому для купрумвмісних сполук коричневий колір реакційної маси змінювався на темно-зелений, а для ніколвмісних — оранжевий на коричневий, що вказує як на проходження реакції комплексоутворення, так і, очевидно, на зміну координації катіонів металу. Фізико-хімічні характеристики синтезованих сполук I–VIII наведено в табл. 1. Встановлено, що ці комплексні сполуки практично нерозчинні у спиртах, етері, ацетоні, бензені, гексані, погано розчинні в ДМФА і ДМСО, у воді при нагріванні розкладаються.

Виявлено, що в залежності від природи *d*-елемента комплекси мають різне забарвлення: I–IV — зелене різних відтінків, а V–VIII — коричневе.

Вимірювання молярної магнітної сприйнятливості гетерометалевих комплексних сполук I–VIII при кімнатній температурі показало, що купрумвмісні сполуки I–IV є парамагнітними. Розраховані для них значення ефективних магнітних моментів близькі до чисто спінового значення ($\mu_{\text{еф}} = 1.73$ М. Б.) для одного неспареного електрона, що свідчить про мономерність сполук I–IV, у той час як ніколвмісні сполуки V–VIII є діамагнітними. Аналіз даних магнетохімічних досліджень виділених сполук I–VIII та порівняння їх з літературними даними для вихідних сполук $M^1[M^2L'] \cdot xH_2O$ [15, 16, 18] ($M^1 = K^+, NH_4^+$; $M^2 = Cu^{2+}, Ni^{2+}$; $x = 0, 1-5$; $H_2L' = N,N'$ -біс(саліциліден)семикарбазид) свідчить про те, що введення у внутрішню сферу комплексу купруму (II) або ніколу (II) кислоти Льюїса ($SbCl_3$ або $BiCl_3$) не приводить до зміни їх магнітних властивостей.

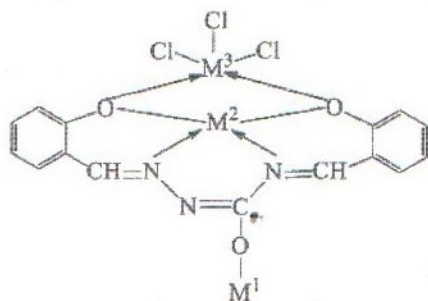
Для з'ясування способу координації лігандів у досліджуваних сполуках був проведений порівняльний аналіз ІЧ-спектрів H_2L , вихідних сполук $M^1[M^2L'] \cdot xH_2O$ і виділених комплексів I–VIII. Для виключення накладання в ІЧ-спектрах сполук $M^1[M^2L'] \cdot xH_2O$ смуг валентних коливань молекул H_2O з деякими

смугами поглинання ліганду їх попередньо витримували в сушильній шафі при 105 °С до постійної маси. В ІЧ-спектрах як вихідних сполук $M^1[M^2L']$, так і в спектрах синтезованих комплексів I–VIII відсутні смуги деформаційних коливань ОН-групи ароматичного циклу в діапазоні 1270–1215 cm^{-1} , смуги $\delta(NH_2)$ при 1610 cm^{-1} і $\nu_{as}(NH_2)$ при 3410 cm^{-1} у порівнянні з ІЧ-спектром H_2L . Цей факт, згідно з роботами [15, 19], підтверджує участь фенольного атома кисню і атомів нітрогену амідної групи в конденсації H_2L з молекулою саліцилового альдегіду на матриці катіона *d*-елемента з утворенням нового тетрадентатного ліганду, який утворює з атомом металу два шести- і один п'ятичленний металоцикли, за аналогією з літературними даними [8, 15, 17, 20]. Підтвердженням факту утворення тетрадентатного ліганду N,N' -біс(саліциліден)семикарбазиду можна вважати також наявність смуг поглинання в ІЧ-спектрах сполук $M^1[M^2L']$ і *d*-елементвмісних комплексів I–VIII в області 1620–1400 cm^{-1} , які відносяться до $\nu(C=N)$ і $\nu(C-N)$ [21, 22], причому вони зміщені в довгохвильову область на 40–30 і 50–40 cm^{-1} у порівнянні з ІЧ-спектром H_2L . Слід зазначити, що смуга $\nu(C-O)$, яка в ІЧ-спектрах вихідних сполук $M^1[M^2L']$ присутня у вигляді одинарного сигналу в області 1315 cm^{-1} , у спектрах сполук I–VIII розщеплюється на три смуги: 1360–1350, 1345–1340, 1305–1300 cm^{-1} . Це дозволяє, аналогічно даним роботи [23], стверджувати, що атом кисню фенольної групи бере участь в утворенні місткового зв'язку з гетероатомом Sb або Bi кислоти Льюїса. Доказом є наявність смуг поглинання в ІЧ-спектрах сполук I–VIII в області 685–670 cm^{-1} , які характерні для валентних коливань [24] $\nu(M^{3+}-O)$ ($M^{3+} = Sb, Bi$).

Експериментальні дані по термогравіметричному дослідженню сполук I–VIII подані в табл. 1, з якої видно, що на термічну стійкість виділених гетерометалевих сполук впливає природа і *d*-елемента, і кислоти Льюїса. Так, заміна іона купруму (2+) на нікол (2+) в аналогічних за складом сполуках приводить до підвищення температури повного розкладання комплексної сполуки на 20–40 °С. Крім того, сти-

бійвмісні гетерометалеві комплекси купруму (2+) і ніколу (2+) розкладаються при більш високій температурі (на 30–50 °С), ніж аналогічні за складом бісмутвмісні сполуки.

Отже, отримані дані елементного аналізу та фізико-хімічних досліджень дозволяють констатувати, що гетерометалеві стибій (III)- та бісмут (III)вмісні координаційні сполуки купруму (II) і ніколу (II) з N,N'-біс(саліциліден)-семикарбазидом мають у своєму складі три різних за хімічною природою метали (*s*-, *p*-, *d*-) та чотири хелатних цикли такого типу:



$M^1 = K^+, NH_4^+$; $M^2 = Cu^{2+}, Ni^{2+}$; $M^3 = Sb^{3+}, Bi^{3+}$.

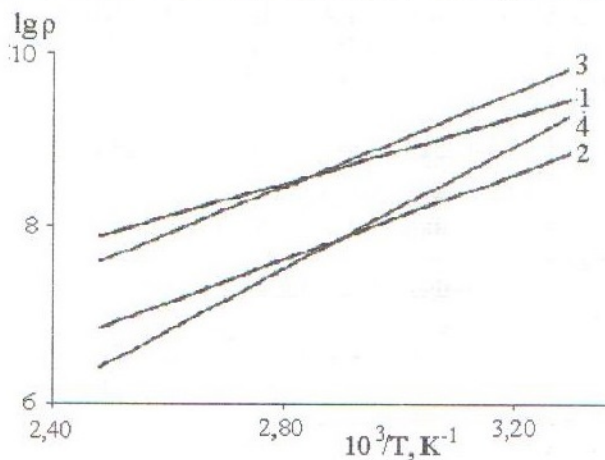
Утворення трьох хелатних циклів: двох M^2NO та одного M^2N_2 досліджено в ряді робіт [8, 15, 16], тоді як координаційні сполуки наведеного типу, до складу яких входить четвертий хелатний цикл з координаційним вузлом M^3O_2 , отриманий вперше. Синтез комплексів $M^1[M^2L'M^3Cl_3]$ добре узгоджується в рамках теорії жорстких і м'яких кислот і основ (принцип ЖМКО) [25], згідно до якої реакцію, що наведена на схемі (3), розглядаємо як кислотно-основну. При цьому комплекс $M^1[M^2L']$ виступає як жорстка основа, а сіль MCl_3 ($M^{3+} = Sb, Bi$) — як жорстка кислота (кислота Льюїса).

Таким чином, можна стверджувати, що у виділених сполуках I–VIII N,N'-біс(саліциліден)семикарбазид веде себе як чотирьохдентатний ліганд і утворює з атомом *d*-елемента один п'яти- і два шестичленні цикли, негативний заряд карбонільної групи компенсується катіоном K^+ або NH_4^+ , а приєднання кислоти Льюїса здійснюється через фенольні атоми оксигену матричного ліганду L' . Для точ-

ного встановлення будови виділених сполук необхідні додаткові дослідження.

Вивчення температурної залежності питомого опору (ρ) у вигляді спресованих зразків вихідних сполук $M^1[M^2L']$ ($M^{1+} = K, NH_4$; $M^{2+} = Cu, Ni$; $x = 0, 1-5$; $H_3L' = N,N'$ -біс(саліциліден)-семикарбазид) і синтезованих комплексів I–VIII показало, що вихідні сполуки є діелектриками ($\rho = 10^{12}$ Ом·см), а для синтезованих сполук I–VIII, подібно до інших гетерометалевих комплексів [26], при підвищенні температури від 30 до 130 °С спостерігається типова для напівпровідникових матеріалів прямо-лінійна залежність між величиною питомого опору і температурою (рисунок).

Експериментальні дані дослідження електричних властивостей сполук I, III, V, VII наведено в табл. 2, з якої видно, що на параметри



Залежність питомого опору (ρ) від температури (T) для сполук I (1), III (2), V (3) та VII (4).

Таблиця 2

Характеристики напівпровідникових властивостей синтезованих сполук

Сполука	Загальна формула	Зміна питомого опору*, Ом·см	– ТКО при 30 °С, %/К	B, K
I	$K[Cu(L')SbCl_3]$	$3 \cdot 10^9 - 8 \cdot 10^7$	4.82	4425.6
III	$K[Cu(L')BiCl_3]$	$8 \cdot 10^8 - 7 \cdot 10^6$	6.30	5786.4
V	$K[Ni(L')SbCl_3]$	$7 \cdot 10^9 - 4 \cdot 10^7$	6.87	6306.7
VII	$K[Ni(L')BiCl_3]$	$2 \cdot 10^9 - 3 \cdot 10^6$	8.65	7939.9

* В інтервалі робочих температур 30–130 °С.

напівпровідникового матеріалу (ТКО — температурний коефіцієнт опору, B — чутливість) впливає природа і центрального іона d -елемента, і кислоти Льюїса. Так, заміна іона ніколу (2+) на купрум (2+) у синтезованих комплексах I–VIII та іона бісмуту (3+) на стибій (3+) призводить до зниження ТКО і B .

Отже, порівняльний аналіз електричних властивостей вихідних сполук $M^I[M^2L^x]$ та синтезованих комплексів I–VIII показав, що введення кислоти Льюїса приводить до появи напівпровідникових властивостей. При цьому виділені сполуки I–VIII є низькоомними ($\rho = 10^9$ – 10^6 Ом·см) напівпровідниками з низькою чутливістю при 30–130 °C у порівнянні з літературними аналогами [8, 17, 26].

ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СУРЬМУ (III)- И ВИСМУТ (III)СОДЕРЖАЩИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ (II) И НИКЕЛЯ (II) С N,N'-БИС(САЛИЦИЛИДЕН)СЕМИКАРБАЗИДОМ

М.В.Євсєєва, Т.І.Панченко*, А.П.Ранський

Винницький національний технічний університет, Хмельницьке шосе, 95, Вінниця, 21021, Україна

* e-mail: tpanchenko88@gmail.com

Синтезированы новые гетерометаллические сурьму (III)- и висмут (III)содержащие координационные соединения меди (II) и никеля (II) с N,N'-бис(салицилиден)семикарбазидом взаимодействием комплексов $M^I[M^2L^x] \cdot xH_2O$ ($M^I = K^+, NH_4^+$; $M^2 = Cu^{2+}, Ni^{2+}$; $x = 0, 1-5$; $H_3L = N,N'$ -бис(салицилиден)семикарбазид) с кислотами Льюїса MCl_3 ($M^{3+} = Sb, Bi$). На основе данных элементного анализа, ИК-спектроскопического, магнетохимического и термогравиметрического исследований установлены их состав $M^I[M^2L^x] \cdot M^3Cl_3$ ($M^I = K^+, NH_4^+$; $M^2 = Cu^{2+}, Ni^{2+}$; $M^3 = Sb^{3+}, Bi^{3+}$; $H_3L = N,N'$ -бис(салицилиден)семикарбазид) и строение. Исследованы электрические свойства синтезированных соединений и показано, что они являются низькоомными полупроводниками.

К л ю ч е в ы е с л о в а: гетерометаллические координационные соединения, сурьма (III), висмут (III), медь (II), никель (II), семикарбазон салицилового альдегида, полупроводники.

HETEROMETAL ANTIMONY (III)- AND BISMUTH (III)CONTAINING COORDINATION COM-

POUNDS OF COPPER (II) AND NICKEL (II) WITH N,N'-BIS(SALICYLIDENE)SEMICARBAZIDE

М.В.Євсєєва, Т.І.Панченко*, А.П.Ранський

Vinnitsa National Technical University, 95 Khmelnytske shose, Vinnitsia, 21021, Ukraine

* e-mail: tpanchenko88@gmail.com

New heterometal antimony (III)- and bismuth (III)containing coordination compounds of copper (II) and nickel (II) with N,N'-bis(salicylidene)semicarbazide have been synthesized. They have been obtained by the reaction between complexes $M^I[M^2L^x] \cdot xH_2O$ ($M^I = K^+, NH_4^+$; $M^2 = Cu^{2+}, Ni^{2+}$; $x = 0, 1-5$; $H_3L = N,N'$ -bis(salicylidene)semicarbazide) and Lewis acids MCl_3 ($M^{3+} = Sb, Bi$). Using element analysis, IR-spectroscopy, magneto-chemical and thermogravimetric investigations have been examined the composition and structure of the complexes $M^I[M^2L^x] \cdot M^3Cl_3$ ($M^I = K^+, NH_4^+$; $M^2 = Cu^{2+}, Ni^{2+}$; $M^3 = Sb^{3+}, Bi^{3+}$; $H_3L = N,N'$ -bis(salicylidene)semicarbazide). It was investigated the electrical properties of the synthesized compounds and shown that they are low-semiconductors.

К е у w o r d s: heterometal coordination compounds, antimony (III), bismuth (III), copper (II), nickel (II), salicyl aldehyde semicarbazone, semiconductors.

ЛІТЕРАТУРА

1. Гарновский А.Д., Бурлов А.С., Васильченко И.С. и др. Молекулярный дизайн координационных соединений азометинов // Координац. химия. -2010. -36, № 2. -С. 83–98.
2. Xue L.W., Li X.W., Zhao G.Q., Yang W.C. Synthesis, Structures, and Antimicrobial Activity of Nickel (II) and Zinc (II) Complexes with Schiff Bases Derived from 3-bromosalicylaldehyde // Russian J. Coord. Chem. -2013. -39, № 12. -С. 872–876.
3. Шевченко Д.В. Прямий темплатний синтез гетерометалевих комплексів 3d-металів: автореф. дис. ... канд. хім. наук. -Київ, 2005.
4. Цапков В.И., Гандзий М.В., Самусь Н.М. Смешанные ацетилацетонатные комплексы лантаноидов и меди // Координац. химия. -1991. -17, № 9. -С. 1249–1253.
5. Thurston J.H., Trahan D., Ould-Ely T., Whitmire K.H. Toward a General Strategy for the Synthesis of Heterobimetallic Coordination Complexes for Use as Precursors to Metal Oxide Materials: Synthesis, Characterization, and Thermal Decomposition of $Bi_2(Hsal)_6 \cdot M(Acac)_3$ ($M = Al, Co, V, Fe, Cr$) // Inorg. Chem. -2004. -43, № 10. -P. 3299–3505.
6. Скопенко В.В., Гарновский А.Д., Кокозей В.Н. и др.

- Прямой синтез координационных соединений. -Киев: Вентури, 1997.
7. Гэрбэлэу Н.В., Арион В.Б. Темплатный синтез макроциклических соединений. -Кишинев: Штиинца, 1990.
 8. Ранський А.П., Євсєєва М.В., Панченко Т.І., Гордієнко О.А. Синтез і властивості гетерометалевих координаційних сполук купруму (II), ніколу (II) або кобальту (II) і лужно-земельних елементів з N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидом // Укр. хим. журн. -2013. -79, № 2. -С. 74–80.
 9. Шарло Г. Методы аналитической химии. -М.: Химия, 1965.
 10. Бусев А.И. Аналитическая химия висмута. -М.: Изд-во АН СССР, 1953.
 11. Немодрук А.А. Аналитическая химия сурьмы. -М.: Наука, 1978.
 12. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. Изд. 2-е доп. -М.: Химия, 1975.
 13. Калинин В.Т., Ракитин Ю.В. Введение в магнитохимию. -М.: Наука, 1980.
 14. Шалимова К.В. Практикум по полупроводниковым приборам. -М.: Высш. шк., 1968.
 15. Самусь Н.М., Реда Гад Эбу Эл-Магд. Координационные соединения меди (II) с семикарбазонами салицилового альдегида и 2-оксинафтаальдегида // Журн. неорган. химии. -1979. -24, № 4. -С. 982–987.
 16. Самусь Н.М., Реда Гад Эбу Эл-Магд, Бодю В.Г. Реакции конденсации салицилового альдегида с некоторыми амид(амин)содержащими органическими молекулами на матрицах меди (II), никеля (II) и оксанадия (IV) // Журн. неорган. химии. -1980. -25, № 7. -С. 1862–1867.
 17. Panchenko T., Evseeva M., Ranskiy A. Copper (II) and Nickel (II) with N,N'-bis(salicylidene)thiosemicarbazide Heterometal Complex Compounds // J. Chem. & Chem. Technology. -2014. -8, № 3. -С. 243–248.
 18. Зеленцов В.В., Строев А.К., Реда Гад Эбу Эл-Магд и др. Магнитная восприимчивость соединений меди (II), полученных на основе семикарбазона салицилового альдегида // Журн. неорган. химии. -1981. -26, № 5. -С. 1416–1418.
 19. Бонь В.В., Орисик С.І., Пехньо В.І. Особливості формування нових комплексних сполук Rh(III) з 2-(2-гідроксибензоїл)-N-метилгідразинкарбатоїдом // Укр. хим. журн. -2008. -74, №5–6. -С. 71–76.
 20. Гэрбэлэу Н.В. Реакции на матрицах. -Кишинев: Штиинца, 1980.
 21. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
 22. Гэрбэлэу Н.В. Производные тиосемикарбазона салицилового альдегида с трехвалентным ванадием // Журн. неорган. химии. -1968. -13, № 9. -С. 2467–2471.
 23. Самусь Н.М., Хорошун И.В., Сеница И.В., Гандзий М.В. Гетерометаллические (лантаноид или иттрий, p- или d-элемент)содержащие N,N'-этиленбис-салицилидениминаты // Координац. химия. -1993. -19, № 9. -С. 729–732.
 24. Гандзий М.В. Гетерометаллические (p-, d- или f-элемент)содержащие диоксиматы и ацетилацетонаты кобальта, никеля и меди: автореф. дис. ... канд. хим. наук. -Кишинев, 1990.
 25. Гарновский А.Д., Осипов О.А., Булгаревич С.Б. Принцип ЖМКО и проблема конкурентной координации в химии комплексных соединений // Успехи химии. -1972. -41, № 1. -С. 648–678.
 26. Самусь Н.М., Гандзий М.В., Цапков В.И. Гетероядерные μ -метоксо (медь, иттрий или лантаноид) ацетилацетонаты // Журн. общей химии. -1992. -62, № 3. -С. 510–515.

REFERENCES

1. Garnovskiy A.D., Burlov A.S., Vasilchenko I.S., Garnovskiy D.A., Uraev A.I., Sennikova E.V. Molecular design of coordination compounds of azomethines. *Coord. Chem.* 2010. **36** (2): 83.
2. Xue L.W., Li X.W., Zhao G.Q., Yang W.C. Synthesis, Structures, and Antimicrobial Activity of Nickel (II) and Zinc (II) Complexes with Schiff Bases Derived from 3-bromosalicylaldehyde. *Russian J. of Coord. Chem.* 2013. **39** (12): 872.
3. Shevchenko D. V. Ph.D. (Chem.) Thesis. (Kyiv, 2005). [in Ukrainian].
4. Tsapkov V.I., Gandzij M.V., Samus N.M. Mixed acetylacetonate complexes of lanthanides and copper. *Coord. Chem.* 1991. **17** (9): 1249.
5. Thurston J.H., Trahan D., Ould-Ely T., Whitmire K.H. Toward a General Strategy for the Synthesis of Heterobimetallic Coordination Complexes for Use as Precursors to Metal Oxide Materials: Synthesis, Characterization, and Thermal Decomposition of $\text{Bi}_2(\text{Hsal})_6\text{-M}(\text{Acac})_3$ (M = Al, Co, V, Fe, Cr). *Inorg. Chem.* 2004. **43** (10): 3299.
6. Skopenko V.V., Garnovskiy A.D., Kokozey V.N., Kuzharov A.S., Gokhon-Zorilla G., Burlov A.S., Vasilyeva O.Yu., Pavlenko V.A., Harisov B.I., Herets B.M., Blanco M.L., Garnovskiy D.A. *Direct synthesis of coordination compounds*. (Kiev: Venturi, 1997). [in Russian].
7. Herbelevu N.V., Arion V.B. *Template synthesis of macrocyclic compounds*. (Kishinev: Shtiintsa, 1990). [in Russian].
8. Ranskiy A.P., Evseeva M.V., Panchenko T.I., Gordienko O.A. Synthesis and properties of heterome-

- tal coordination compounds of copper (II), nickel (II) or cobalt (II) and alkaline-earth metals with N,N'-bis(salicylidene)semicarbazide. *Ukr. Chem. J.* 2013. **79** (2): 74.
9. Sharlo G. *Methods of analytical chemistry*. (Moscow: Khimiya, 1965). [in Russian].
10. Busev A.I. *Analytical chemistry of bismuth*. (Moscow: Publishing house of the Academy of Sciences of the USSR, 1953). [in Russian].
11. Nemodruk A.A. *Analytical chemistry of antimony*. (Moscow: Nauka, 1978). [in Russian].
12. Klimova V.A. *Main micromethods of the analysis of organic compounds*. (Moscow: Khimiya, 1975). [in Russian].
13. Kalinnikov V.T., Rakitin Yu.V. *Introduction to magnetochemistry*. (Moscow: Nauka, 1980). [in Russian].
14. Shalimova K.V. *Workshop on semiconductor devices*. (Moscow: Vyshchaya Schkola, 1968). [in Russian].
15. Samus N.M., Reda Gad Ebu El-Magd. Coordination compounds of copper (II) with semicarbazones of salicylic aldehyde and 2-oxynaphthaldehyde. *J. Inorg. Chem.* 1979. **24** (4): 982.
16. Samus N.M., Reda Gad Ebu. El-Magd, Bodiu V.G. The condensation reactions of salicylic aldehyde with some amide(amine) containing organic molecules on the matrices of copper (II), nickel (II) and oxovanadium (IV). *J. Inorg. Chem.* 1980. **25** (7): 1862.
17. Panchenko T., Evseeva M., Ranskiy A. Copper (II) and Nickel (II) with N,N'-bis(salicylidene)thiosemicarbazide Heterometal Complex Compounds. *Ch& ChT.* 2014. **8** (3): 243.
18. Zelentsov V.V., Stroescu A.K., Reda Gad Eb. El-Magd, Bodiu V.G., Samus N.M. Magnetic susceptibility of copper (II) compounds, obtained on the basis of semicarbazone of salicylic aldehyde. *J. Inorg. Chem.* 1981. **26** (5): 1416.
19. Bon V.V., Orysyk S.I., Pehno V.I. Features of formation of the new complex compounds of Rh(III) with 2-(2-hydroxybenzoyl)-N-methylhydrazinecarbothioamide. *Ukr. Chem. J.* 2008. **74** (5–6): 71.
20. Herbeleu N.V. *Reactions on matrices*. (Kishinev: Shtiintsa, 1980). [in Russian].
21. Nakamoto K. *IR spectra and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*. (Moscow: Mir, 1991). [in Russian].
22. Herbeleu N.V. Thiosemicarbazone derivatives of salicylic aldehyde with trivalent vanadium. *J. Inorg. Chem.* 1968. **13** (9): 2467.
23. Samus N.M., Khoroshun I.V., Sinitsa I.V., Gandzij M.V. Heterometallic (lanthanide or yttrium, *p*- or *d*-element)containing N,N'-ethylene bis(salicylideneimine). *Coord. Chem.* 1993. **19** (9): 729.
24. Gandzii M.V. Ph.D. (Chem.) Thesis. (Kishinev, 1990). [in Russian].
25. Garnovskiy A.D., Osipov O.A., Bulgarevich S.B. HSAB Principle and the Problem of Competitive Coordination in Complex Compounds. *Russ. Chem. Rev.* 1972. **41** (1): 341.
26. Samus N.M., Gandzij M.V., Tsapkov V.I. Heteronuclear μ -methoxy (copper, yttrium or lanthanoid)-acetylacetonates. *J. of Gen. Chem.* 1992. **62** (3): 510.

Надійшла 03.03.2017

УДК 546.185

Н.Ю.Струтинська*, О.В.Лівіцька, М.С.Слободяник

СИНТЕЗ КАРБОНАТ- І БОРАТВМІСНИХ КАЛЬЦІЙ ФОСФАТІВ АПАТИТОВОГО ТИПУ ТА ЇХ ДОСЛІДЖЕННЯ*Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 64/13,
Київ, 01601, Україна*** e-mail: Strutynska_N@bigmir.net*

Встановлено, що в результаті термічної взаємодії наночасточок карбонатвмісних кальцій фосфатів з борною кислотою формуються апатитові фази, які містять у своєму складі VO_3^- та VO_2^- групи. Синтезовані складнозаміщені фосфати охарактеризовано методами порошкової рентгенографії, ІЧ-спектроскопії та скануючої електронної мікроскопії.

Ключові слова: апатит, фосфатоборат, співосадження з водного розчину, ІЧ-спектроскопія.

ВСТУП. Складнозаміщені кальцій фосфати з апатитовим чи вітлокітовим типом структури широко застосовуються як каталізатори [1–4], сорбенти [5–8], люмінофори [9, 10], що зумовлює постійний інтерес до їх дослідження. Найбільш важливою областю їх використання є створення ефективних біоматеріалів зі спеціальними властивостями для медицини [11–13]. Відомо, що надання або підсилення властивостей матеріалу часто здійснюється шляхом заміщення атомів або груп у підґратці апатиту. Зокрема, одним із способів впливу на стійкість матриці є заміщення фосфату аніонами різної природи. Так, підвищити стійкість фосфату до розчинення у біологічному середовищі можна шляхом введення в матрицю силікат- або борат-йонів [14], в той час як заміщення на карбонат-йон дозволяє покращити його резорбційні властивості [15].

Раніше [16] нами досліджено формування боратвмісних кальцій фосфатів апатитового типу з використанням методів твердофазного синтезу чи взаємодії у сольовому розплаві та встановлено присутність VO_3^- та VO_2^- груп у складі синтезованих апатитів.

У даній роботі представлено результати дослідження термічної взаємодії попередньо синтезованих наночасточок карбонатвмісних кальцій фосфатів з борною кислотою. Синтезовані зразки досліджено методами порошко-

вої рентгенографії, ІЧ-спектроскопії та скануючої електронної мікроскопії.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Синтез боратвмісних кальцій фосфатів апатитового типу здійснювали в дві стадії. Спочатку синтезували наночасточки кальцій фосфатів у водних розчинах системи $\text{Ca}^{2+}-\text{M}^I-\text{PO}_4^{3-}-\text{CO}_3^{2-}-\text{NH}_4^+-\text{NO}_3^-$ за мольних співвідношень $\text{Ca}^{2+}/\text{PO}_4^{3-}=1.67$, $\text{M}^I/\text{P}=5$ та $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-}=1.0$ при кімнатній температурі. Методика експерименту полягала у швидкому змішуванні водних розчинів, що містили суміш нітратів кальцію та лужних металів і суміш фосфату амонію та карбонату лужного металу. Утворені осадки відфільтровували, промивали дистильованою водою, висушували при 100°C протягом 48 год та в подальшому нагрівали до 400°C та 700°C упродовж 3 год.

На другому етапі досліджували взаємодію синтезованих кальцій фосфатів з борною кислотою при температурі 700°C . Методика передбачала ретельне перетирання наважки (0.5 г) карбонатвмісного кальцій фосфату з борною кислотою (0.25 г). Суміш повільно (за 3 год) нагрівали до температури 700°C , витримували протягом 2 год. Після чого припиняли нагрівання, охолоджували до кімнатної температури. Одержані зразки відмивали в дистильованій воді, висушували та аналізували.

Фазовий склад синтезованих зразків до-

© Н.Ю.Струтинська, О.В.Лівіцька, М.С.Слободяник, 2017

сліджували за допомогою методу рентгенографії порошку (дифрактометр Shimadzu XRD-6000, графітовий монохроматор перед лічильником; метод 2θ безперервного сканування зі швидкістю $1^\circ/\text{хв}$, діапазон $2\theta = 5.0\text{--}70.0^\circ$), присутність різних аніонів у їх складі — з використанням ІЧ-спектроскопії (спектрометр Nicolet Nexus FTIR для зразків у таблетках з KBr у діапазоні $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$), морфологію частинок — за допомогою скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) (мікроскоп Zeiss Gemini 1540-XB з вбудованим енергодисперсійним рентгенівським аналізатором). Елементний склад зразків встановлювали за допомогою методу атомно-адсорбційної спектроскопії ААС (Thermo Electron M-Series instrument), а кількість карбону — методом CHN-аналізу (Elementar-Analysensysteme GmbH та Donaustraße 7, D-63452).

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Аналіз даних порошкової рентгенографії для зразків, висушених при 100°C , засвідчив формування низькокристалічних кальцій фосфатів, на що вказує присутність двох широких гало на їх рентгенограмах у діапазоні $2\theta = 25\text{--}35^\circ$ (рис. 1, криві 1). Розміри частинок, за результатами скануючої електронної мікроскопії, знаходяться в межах значень $10\text{--}20\text{ нм}$ (рис. 2, а, в). Враховуючи, що зразки містять певну кількість сорбованої води, їх нагрівали до 400°C

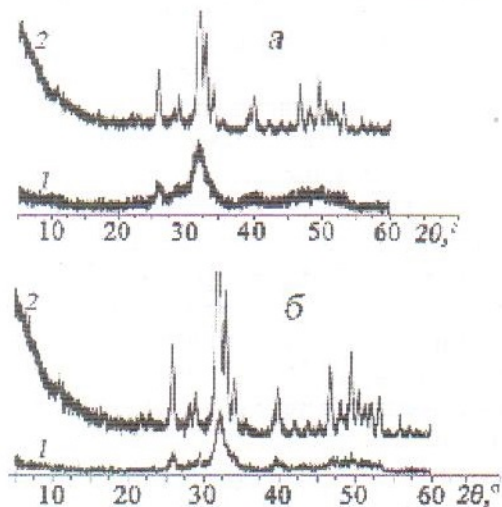


Рис. 1. Порошкові рентгенограми кальцій фосфатів, синтезованих у присутності натрію (а) чи калію (б) та висушених при 100°C (криві 1) чи нагрітих при 700°C (криві 2).

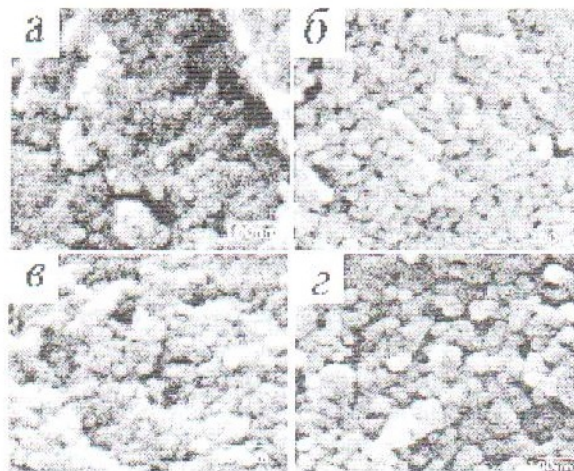


Рис. 2. Фотографії скануючої електронної мікроскопії кальцій фосфатів, синтезованих у присутності натрію (а, б) чи калію (в, г). Нагрівання при 400°C (а, в) та 700°C (б, г).

$^\circ\text{C}$ й аналізували. Зафіксовано втрату маси 4% незалежно від складу фосфату та збільшення розмірів частинок до $15\text{--}20\%$ (рис. 2, а, в). Згідно з даними елементного та CHN-аналізу для цих зразків встановлено вміст кальцію та карбонату (в % мас.) і відсутність лужних металів у складі синтезованих зразків:

M^I	Ca	M^I	C
Na	37.75	< 0.2	1.12
K	36.75	< 0.1	3.72

Аналіз цих результатів показав, що вміст карбонату у зразку, синтезованому у присутності калію, є вдвічі вищим за відповідний для зразка, одержаного у розчині, що містив йони натрію. Це означає, що хоча присутність лужного металу у вихідному розчині не сприяє реалізації гетеровалентного заміщення атомів кальцію лужним металом у структурі апатиту, однак впливає на ступінь заміщення в його аніонній підґратці. Так, наявність калію сприяє входженню карбонатних груп до складу апатиту.

Про присутність карбонату також свідчать і дані ІЧ-спектроскопії: коливальні моди у частотній області $1400\text{--}1500$ та $870\text{--}880\text{ см}^{-1}$ відносяться до валентних та деформаційних коливань карбонатних груп відповідно (рис. 3, криві 1).

Результати гравіметричного аналізу для нагрітих до 700°C кальцій фосфатів пока-

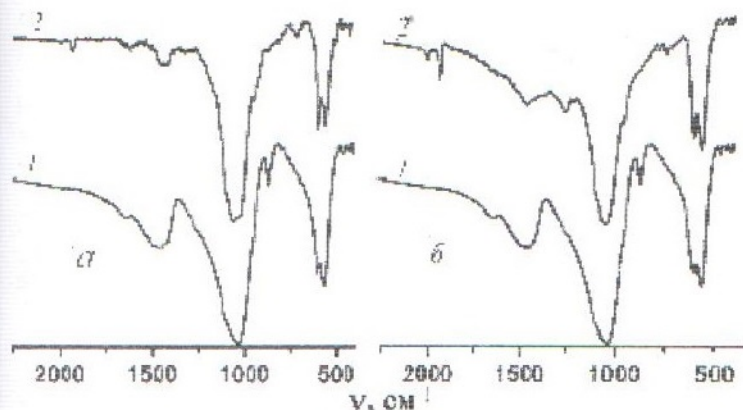


Рис. 3. ІЧ-спектри кальцій фосфатів, синтезованих у присутності натрію (а) чи калію (б) (криві 1) та нагрітих з H_3BO_3 (криві 2).

зали, що втрата маси становить 6 чи 12 % для зразків, синтезованих у присутності натрію чи калію відповідно. Такі відмінні результати пов'язані з різним вмістом карбонату в їх складі і його частковим видаленням при нагріванні. Дані порошкової рентгенографії для цих зразків показали відсутність впливу термічної обробки на фазовий склад зразків — формуються кальцій фосфати апатитового типу з підвищеним ступенем їх кристалічності (рис. 1, криві 2, рис. 2, б, з).

Саме при температурі кристалізації апатиту (700°C) було досліджено взаємодію синтезованих наночасточок карбонатвмісних кальцій фосфатів з борною кислотою. За даними порошкової рентгенографії для одержаних зразків встановлено формування апатитової фази (гексагональна сингонія, пр.гр. $R\bar{6}_3/m$), а розраховані параметри комірок для зразку, що був одержаний у присутності калію, є дещо меншими: $a = 9.337(6)$, $c = 6.935(3)$ Å, у порівнянні з відповідним вихідним карбонатвмісним кальцій фосфатом ($a = 9.424(1)$, $c = 6.890(1)$ Å). У випадку іншого фосфату параметри комірок: $a = 9.424(6)$, $c = 6.901(3)$ Å є практично такими ж, як і у випадку вихідного карбонатвмісного кальцій фосфату, що був синтезований у присутності натрію ($a = 9.426(1)$, $c = 6.888(2)$ Å).

Згідно з даними ІЧ-спектроскопії синтезовані фази містять у своєму складі боратні групи, яким відповідають коливання в частот-

них областях $1350\text{--}1500$ та $700\text{--}850$ cm^{-1} (рис. 3, криві 2). Спільним для обох зразків є зменшення відносної інтенсивності коливальних мод карбонатних груп, у порівнянні з відповідними, що спостерігалися у випадку синтезованих наночасточок карбонатвмісних апатитів. При цьому також спостерігаються моди при 2002 і 1932 cm^{-1} , що належать асиметричним коливанням лінійної VO_2^- -групи, відносна інтенсивність яких є вищою у випадку кальцій фосфату, що містив у своєму складі більше карбонату (синтезованого у присутності калію) (рис. 3, криві 2). Крім зазначено-

го, характерною особливістю спектру цього фосфату є присутність смуг в областях частот $1200\text{--}1250$ та $750\text{--}780$ cm^{-1} , що відповідають асиметричним та симетричним коливанням VO_3^{3-} -груп. Це вказує на присутність бору в матриці апатиту у вигляді VO_2^- - та VO_3^- -груп.

Таким чином, одержані результати свідчать про нові підходи щодо одержання складнозаміщених карбонат- та боратвмісних кальцій фосфатів апатитового типу шляхом термічної взаємодії попередньо синтезованих карбонатвмісних наночастинок кальцій фосфату з борною кислотою. При цьому вміст бору корелює з вмістом карбонатних груп у синтезованих наночастинок кальцій фосфатів.

СИНТЕЗ КАРБОНАТ- И БОРАТСОДЕРЖАЩИХ КАЛЬЦИЙ ФОСФАТОВ АПАТИТОВОГО ТИПА И ИХ ИССЛЕДОВАНИЕ

Н.Ю.Струтинская*, О.В.Ливицкая, Н.С.Слободяник

Киевский национальный университет
им. Тараса Шевченко, ул. Владимирская, 64/13,
Киев, 01601, Украина

* e-mail: Strutynska_N@bigmir.net

Установлено что в результате термического взаимодействия наночастиц карбонатов содержащих кальций фосфатов с борной кислотой образуются апатитовые фазы, которые содержат VO_3^- и VO_2^- -группы. Синтезированные сложнозамещенные фосфаты изучены методами порошковой

рентгенографії, ІК-спектроскопії і скануючої електронної мікроскопії.

Ключевые слова: апатит, фосфат, борат, осаждение из водного раствора, ИК-спектроскопия.

SYNTHESIS OF CARBONATE AND BORATE-CONTAINING CALCIUM PHOSPHATES WITH APATITE-TYPE STRUCTURE AND THEIR INVESTIGATION

N.Yu.Strutynska*, O.V.Livitska, N.S.Slobodyanik

Taras Shevchenko National University of Kyiv,
64/13 Volodymyrska Str., Kyiv, 01601, Ukraine

* e-mail: Strutynska_N@bigmir.net

The thermal interaction between nanoparticles of carbonate-containing calcium phosphates with boric acid lead to formation of apatite phases which contain BO_3^- and BO_2^- units. The obtained phosphates have been investigated using powder diffraction method, FTIR-spectroscopy and scanning electron microscopy.

Keywords: apatite, phosphate, borate, precipitation from an aqueous solution, FTIR-spectroscopy.

ЛІТЕРАТУРА

1. Zahouily M., Abrouki Y., Bahlaouan B. et al. Hydroxyapatite: new efficient catalyst for the Michael addition // *Catalysis Comm.* -2003. -4. -P. 521-524.
2. Bazi F., Badaoui H., Tamani S. et al. A facile synthesis of amides by selective hydration of nitriles using modified natural phosphate and hydroxyapatite as new catalysts // *Appl. Catalysis A.* -2006. -301. -P. 211-214.
3. Low H.R., Avdeev M., Ramesh K., White T.J. Zinc Hydroxyapatite Catalyst for Decomposition of 2-Propanol // *Adv. Materials.* -2012. -24. -P. 4175-4179.
4. Ghantani V.C., Lomate S.T., Dongare M.K., Umbarkar S.B. Catalytic dehydration of lactic acid to acrylic acid using calcium hydroxyapatite catalysts // *Green Chem.* -2013. -15. -P. 1211-1217.
5. Peld M., Tonsuaadu K., Bender V. Sorption and Desorption of Cd^{2+} and Zn^{2+} Ions in Apatite-Aqueous Systems // *Environ. Sci. Technol.* -2004. -38. -P. 5626-5631.
6. Corami A., Mignardi S., Ferrini V. Copper and zinc decontamination from single- and binary-metal solutions using hydroxyapatite // *J. Hazard. Materials.* -2007. -146. -P. 164-170.
7. Oliva J., Pablo J.De, Cortina J.L. et al. The use of Apatite IITM to remove divalent metal ions zinc

(II), lead (II), manganese (II) and iron (II) from water in passive treatment systems: Column experiments // *Ibid.* -2010. -184. -P. 364-374.

8. Oliva J., Pablo J. De, Cortina J.L. et al. Removal of cadmium, copper, nickel, cobalt and mercury from water by Apatite IITM: Column experiments // *Ibid.* -2011. -194. -P. 312-323.
9. Ding S.-J., Wei Zhang D., Wang P.-F., Wang J.-T. Preparation and photoluminescence of the Ce-, Tb- and Gd-doped lanthanum borophosphate phosphor // *Materials Chem. Phys.* -2001. -68. -P. 98-104.
10. Ternane R., Cohen-Adad M.Th., Panczer G. et al. Structural and luminescent properties of new Ce^{3+} -doped calcium borophosphate with apatite structure // *Solid St. Sci.* -2002. -4. -P. 53-59.
11. Dorozhkin S.V. Bioceramics of calcium orthophosphates // *Biomaterials.* -2010. -31. -P. 1465-1485.
12. Rey C., Combes C., Drouet C. et al. Physico-chemical properties of nanocrystalline apatites: Implications for biomaterials and biomaterials // *Mater. Sci. Eng: C.* -2007. -27, № 2. -P. 198-205.
13. Yu J., Chu X., Cai Y. et al. Preparation and characterization of antimicrobial nano-hydroxyapatite composites // *Ibid.* -2014. -37. -P. 54-59.
14. Barheine S., Hayakawa S., Jager C. et al. Effect of Disordered Structure of Boron-Containing Calcium Phosphates on their *In Vitro* Biodegradability // *J. Amer. Ceram. Soc.* -2011. -94. -P. 2656-2662.
15. Porter A., Patel N., Brooks R., Bonfield W. Effect of carbonate substitution on the ultrastructural characteristics of hydroxyapatite implants // *J. Materials Sci: Materials in Medicine.* -2005. -16. -P. 899-907.
16. Струтинська Н.Ю., Затовський І.В., Слободяник М.С., Ковба Я.Ю. Синтез та дослідження фосфатоборатів кальцію з апатитовим типом структури // *Укр. хим. журн.* -2014. -80, № 1. -С. 11-14.

REFERENCES

1. Zahouily M., Abrouki Y., Bahlaouan B., Rayadh A., Sebti S. Hydroxyapatite: new efficient catalyst for the Michael addition. *Catalysis Comm.* 2003. 4: 521.
2. Bazi F., Badaoui H., Tamani S., Sokori S., Solhy A., Macquarrie D.J., Sebti S. A facile synthesis of amides by selective hydration of nitriles using modified natural phosphate and hydroxyapatite as new catalysts. *Appl. Catalysis A.* 2006. 301: 211.
3. Low H.R., Avdeev M., Ramesh K., White T.J.

- Zinc Hydroxyapatite Catalyst for Decomposition of 2-Propanol. *Adv. Materials*, 2012. **24**: 4175.
4. Ghantani V.C., Lomate S.T., Dongare M.K., Um-barkar S.B. Catalytic dehydration of lactic acid to acrylic acid using calcium hydroxyapatite catalysts. *Green Chem.* 2013. **15**: 1211.
 5. Peld M., Tonsuaadu K., Bender V. Sorption and Desorption of Cd^{2+} and Zn^{2+} Ions in Apatite-Aqueous Systems. *Environ. Sci. Technol.* 2004. **38**: 5626.
 6. Corami A., Mignardi S., Ferrini V. Copper and zinc decontamination from single- and binary-metal solutions using hydroxyapatite. *J. Hazard. Materials*. 2007. **146**: 164.
 7. Oliva J., Pablo J. De, Cortina J.L., Cama J., Ayora C. The use of Apatite IITM to remove divalent metal ions zinc (II), lead (II), manganese (II) and iron (II) from water in passive treatment systems: Column experiments. *J. Hazard. Materials*. 2010. **184**: 364.
 8. Oliva J., Pablo J. De, Cortina J.L., Cama J., Ayora C. Removal of cadmium, copper, nickel, cobalt and mercury from water by Apatite IITM: Column experiments. *J. Hazard. Materials*. 2011. **194**: 312.
 9. Ding S-J., Wei Zhang D., Wang P-F., Wang J-T. Preparation and photoluminescence of the Ce-, Tb- and Gd-doped lanthanum borophosphate phosphor. *Materials. Chem. Phys.* 2001. **68**. 98.
 10. Ternane R., Cohen-Adad M.Th., Panczer G., Goutaudier C., Dujardin C., Boulon G., Kbir-Arighuib N., Trabelsi-Ayedi M. Structural and luminescent properties of new Ce^{3+} -doped calcium borophosphate with apatite structure. *Solid St. Sci.* 2002. **4**: 53.
 11. Dorozhkin S.V. Bioceramics of calcium orthophosphates. *Biomaterials*. 2010. **31**: 1465.
 12. Rey C., Combes C., Drouet C., Sfihi H., Barroug A. Physico-chemical properties of nanocrystalline apatites: Implications for biominerals and biomaterials. *Materials Sci. Eng: C*. 2007. **27**(2): 198.
 13. Yu J., Chu X., Cai Y., Tong P., Yao J. Preparation and characterization of antimicrobial nanohydroxyapatite composites. *Materials Sci. Eng. C*. 2014. **37**: 54.
 14. Barheine S., Hayakawa S., Jager C., Shirotsaki Yu., Osaka A. Effect of Disordered Structure of Boron-Containing Calcium Phosphates on their *In Vitro* Biodegradability. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2011. **94**: 2656.
 15. Porter A., Patel N., Brooks R., Bonfield W. Effect of carbonate substitution on the ultrastructural characteristics of hydroxyapatite implants. *J. Materials Sci: Materials in Medicine*. 2005. **16**: 899.
 16. Strutynska N.Yu., Zatovsky I.V., Slobodyanik N.S., Kovba Ya.Yu. Synthesis and investigation of phosphatoborates calcium with apatite-type structure. *Ukr. Chem. J.* 2014. **80**(1): 11.

Надійшла 21.02.2017

О.П.Перепелиця*, А.І.Самчук, О.П.Красюк, Т.В.Петренко, Б.С.Хоменко, М.М.Лазаренко

**ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ БІШОФІТУ ТА КАЛІЙ ХЛОРИДУ
З ФОСФАТНОЮ КИСЛОТОЮ У ВОДНОМУ РОЗЧИНІ**

Національний університет харчових технологій, вул. Володимирська, 68, Київ, 01601, Україна

* e-mail: chitanyu@ukr.net

Методом осадження із водних розчинів бішофіту, калій хлориду, фосфатної кислоти та калій гідроксиду виділено сполуку $\text{KMgPO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (I), склад якої підтверджено хімічним аналізом. Сполуку досліджено методами термогравіметрії та рентгенофазового аналізу, встановлено температурний інтервал дегідратації, температуру фазового переходу та ізоstrukturність I ромбічному $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Ключові слова: бішофіт, каліймагній фосфат, термогравіметрія, рентгенофазовий аналіз.

ВСТУП. Вивчення взаємодії сполук калію і магнію з фосфатною кислотою в різних умовах пов'язане з одержанням подвійного фосфату калію та магнію, який відомий у вигляді солей $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (струвіт) [1–3], $\text{KMgPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [4–6] і KMgPO_4 [7–9].

Найбільше даних опубліковано про синтез, будову та властивості струвіту, оскільки він існує у природі і його монокристали одержують штучно із водних розчинів [10–12]. Сполука $\text{KMgPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ досліджена меншою мірою. Умови її одержання описані в роботі [6], за цією методикою осад сполуки випадає із водного розчину хлориду магнію, калійгідрогенфосфату та калій хлориду. Цю ж сполуку одержують взаємодією подвійної солі складу $\text{KHCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ з фосфатною кислотою [13]. Існують також інші методики синтезу такого подвійного фосфату, у яких використовують як вихідні різноманітні речовини магнію, калію та фосфатовмісні реактиви. Так, наприклад, $\text{KMgPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ виділено із водних розчинів у системі $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ – KOH – H_3PO_4 – H_2O при 80°C у вузькому інтервалі рН, близько 7 [8].

Узагальнюючи результати досліджень каліймагній фосфатів різних авторів упродовж останніх восьмидесяти років, можна умовно виділити три напрями їх використання. Перший пов'язаний з виробництвом комплексних каліймагнійфосфатних добрив пролонгованої

дії через низьку розчинність $\text{KMgPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (це як ранні [4, 5], так і сучасні роботи [14]). Інший напрям стосується використання безводного каліймагній фосфату в якості біологічних матеріалів — цементів та кераміки [9, 15, 16] і, нарешті, ще одне перспективне використання названих сполук — це адсорбція ^{137}Cs і ^{90}Sr із об'єктів довкілля [12, 17, 18] шляхом заміщення йонів калію. Оскільки у разі застосування каліймагній фосфату для іммобілізації радіоактивних ізотопів на обширних забруднених територіях необхідні значні його кількості, то виникає потреба у пошуку доступного та надійного способу його одержання.

У зв'язку з цим мета даної роботи полягала у дослідженні взаємодії магній хлориду (із бішофіту), калій хлориду (природний аналог — мінерал сильвін) з фосфатною кислотою у водних розчинах у присутності калій гідроксиду, одержанні індивідуальної сполуки, вивченні її складу та властивостей.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Для досягнення поставленої мети готували серію проб окремого розрізу системи KCl – MgCl_2 (із бішофіту)– H_3PO_4 – KOH – H_2O . Хімічний склад бішофіту визначено раніше [19]; калій хлорид, фосфатна кислота та калій гідроксид мали кваліфікацію ч.д.а. Ці проби робили так, щоб концентрації калій хлориду, магній хлориду і калій гідроксиду були постійні,

а співвідношення $[\text{PO}_4^{3-}] : [\text{Mg}^{2+}]$ змінювалось від 0.27:1.00 до 3.73:1.00. Концентрації розчинів магній хлориду, калій хлориду були у межах 0.96–1.0, а концентрація розчину калій гідроксиду — 0.198 моль/л. Проби даної серії готували у такій послідовності: спочатку у скляні конічні колби ємністю 200 мл наливали по 4 мл розчину калій хлориду, потім такий же об'єм розчину магній хлориду (із бішофіту), тоді приливали розчин фосфатної кислоти в об'ємах від 1 до 14 мл і далі — воду до постійного об'єму. Після цього ніяких ознак утворення осаду фосфату не спостерігали, тому рН одержаних розчинів із сумішей зазначених речовин направлено збільшували прибавлянням постійного об'єму розчину калій гідроксиду, але так, щоб у двох останніх пробах, де задане співвідношення $[\text{PO}_4^{3-}] : [\text{Mg}^{2+}]$ дорівнювало 3.20:1.00 і 3.73:1.00, осад не випадав.

Проби серії витримували 15 днів для встановлення рівноваги при температурі 25 °С, періодично їх перемішували струшуванням. Після цього осади відфільтрували, у фільтраті та осадах визначили вміст магнію і фосфору за методикою [20]; вміст калію в осадах — методом атомно-абсорбційної спектрофотометрії [20], у фільтратах також вимірювали рН (прилад И 160 МИ), як описано в роботі [21].

На рис. 1 показана залежність рН фільтратів різних проб окремого розрізу системи $\text{KCl-MgCl}_2(\text{із бішофіту})-\text{H}_3\text{PO}_4-\text{KOH}-\text{H}_2\text{O}$ від заданого співвідношення $[\text{PO}_4^{3-}] : [\text{Mg}^{2+}]$.

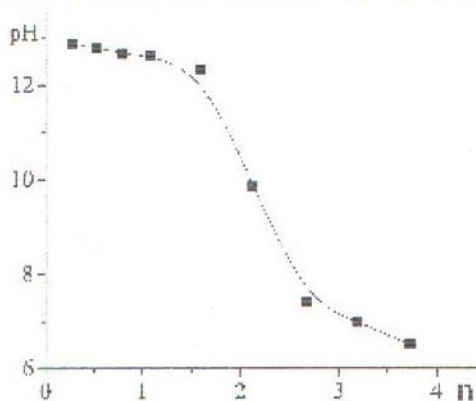


Рис. 1. Залежність рН фільтратів різних проб окремого розрізу системи $\text{KCl-MgCl}_2(\text{із бішофіту})-\text{H}_3\text{PO}_4-\text{KOH}-\text{H}_2\text{O}$ від заданого співвідношення $[\text{PO}_4^{3-}] : [\text{Mg}^{2+}]$.

Із рисунку видно, що процес утворення осаду найповніше відбувається при вказаному співвідношенні, рівному [1.59:1.00] і [2.67:1.00] та рН від 12.3 до 7.41. Оскільки система п'яти-компонентна, то інтерпретувати природу утворених осадів у залежності від рН і заданого співвідношення компонентів однозначно неможливо. Тому у пробах цієї системи визначали концентрації іонів магнію та атомів фосфору у рідкій фазі і в осадах (в осадах також визначали вміст іонів калію).

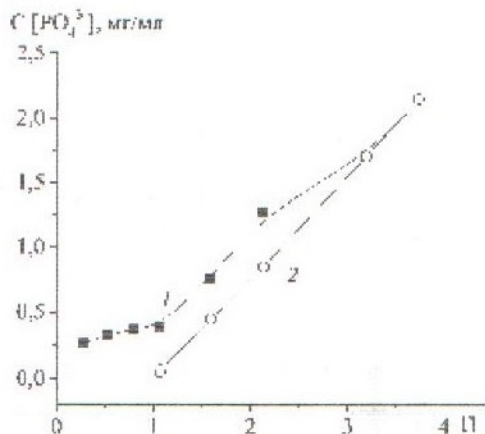


Рис. 2. Залежність концентрації атомів фосфору в рідкій фазі окремого розрізу системи $\text{KCl-MgCl}_2(\text{із бішофіту})-\text{H}_3\text{PO}_4-\text{KOH}-\text{H}_2\text{O}$ від заданого співвідношення $[\text{PO}_4^{3-}] : [\text{Mg}^{2+}]$. 1 — експериментально одержано; 2 — теоретично розраховано за умови відсутності гідролізу.

На рис. 2 показана залежність концентрації атомів фосфору у рідкій фазі даної системи від заданого співвідношення $[\text{PO}_4^{3-}] : [\text{Mg}^{2+}]$. Тут ламана лінія 1 відповідає аналітично визначеним концентраціям атомів фосфору у фільтратах системи, а лінія 2 — теоретично розрахованим з припущенням, що в осад випадає сполука складу $\text{KMgPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Як видно, спостерігається невідповідність ліній 1 і 2, хоча обидві вони мають злам при заданому співвідношенні $[\text{PO}_4^{3-}] : [\text{Mg}^{2+}]$, рівному 1.00:1.00. Це вказує, з одного боку, на утворення в осаді сполуки $\text{KMgPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, а з іншого — на утворення в осадах із співвідношенням $[\text{PO}_4^{3-}] : [\text{Mg}^{2+}]$, меншим 1.00:1.00, продуктів гідролізу, внаслідок чого рідка фаза збагачується аніонами PO_4^{3-} , а осади — OH- групами. Що стосується концентрації магнію, то

для співвідношення $[\text{PO}_4^{3-}] : [\text{Mg}^{2+}] = 0.27\text{--}1.59$ у фільтратах його містилося від 0.005 до 0.008 мг/мл, тобто практично весь введений Mg^{2+} переходить в осад.

Результати хімічного аналізу осадів різних проб окремого розрізу системи $\text{KCl-MgCl}_2(\text{із бішофіту})\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-KOH-H}_2\text{O}$

Задане А:В*	Маса осаду, г	Вміст елемента в осаді, %			Знайдене А:В в осаді
		К	Mg	Р	
0.27	0.40	9.53	24.56	3.19	1.00:0.10
0.53	0.32	10.97	15.16	7.47	1.00:0.37
0.80	0.43	15.70	11.76	14.45	1.00:0.96
1.07	0.58	18.12	10.63	12.36	1.00:0.91
1.60	0.65	19.17	11.35	14.08	1.00:0.97
2.13	0.73	19.00	12.18	15.33	1.00:0.99
2.67	0.33	7.64	14.65	14.54	1.00:0.78
3.20	Не утв.	—	—	—	—
3.73	„	—	—	—	—

* А:В — співвідношення $[\text{PO}_4^{3-}] : [\text{Mg}^{2+}]$.

Щоб остаточно встановити склад осадів, виконували їх аналіз на вміст калію, магнію та фосфору (таблиця). З цих даних видно, що при рН 12 і малій концентрації у пробах фосфатної кислоти в осадах можливе утворення продуктів, що містять ОН-групи, наприклад, основних фосфатів складу $[\text{Mg}(\text{OH})]_3\text{PO}_4$, $\text{Mg}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ або $\text{Mg}(\text{OH})_2$. З таблиці також очевидно, що сполука складу $\text{KMgPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, найімовірніше, утворюється при співвідношенні $[\text{PO}_4^{3-}] : [\text{Mg}^{2+}]$, рівному від 1.59:1.00 до 2.13:1.00, тобто при надмірі (по відношенню до стехіометрії) фосфатної кислоти. Порівняння даних, наведених на рис. 1, 2 і в таблиці, вказує, що найдостовірнішу інформацію про склад осадів, що утворюються у багатокомпонентних системах з іонним обміном та можливим процесом гідролізу, дає повний аналіз таких осадів на вміст елементів та води.

Для дослідження складу та властивостей осад фосфату одержували в таких же умовах, як у вивченій системі, при заданому співвідношенні $[\text{PO}_4^{3-}] : [\text{Mg}^{2+}] = 2.13:1.00$ і рН фільтрату 9.88.

Знайдено, %: К — 19.0; Mg — 12.2; Р — 15.3; H_2O — 21.3. $\text{KMgPO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$. Розраховано, %: К — 19.22; Mg — 11.95; Р — 15.02; H_2O — 22.1.

Результати цього аналізу підтверджують попереднє припущення про утворення у дослідженій системі гідратованого каліймагній фосфату і узгоджуються з даними роботи [8], де описано утворення осадів $\text{KMgPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ та $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ у системі $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\text{-KOH-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$.

Щоб дослідити термічні властивості одержаного фосфату, використовували термогравіметричний аналіз (дериватограф П.Паулік—Л.Паулік—Л.Ердей, у платиновому тиглі, з наважкою $0.09 \cdot 10^{-3}$ кг зі швидкістю $0.33^\circ\text{C}/\text{с}$; ДТА = 50, ДТГ = 1000; шкала ТГ — $0.09 \cdot 10^{-3}$ кг) (рис. 3). На кривій ДТА з початком при 60°C помітний широкий ендоефект з мінімумом при 115°C . На цьому ендоефекті є плече при 100°C , тому даний ендоефект доцільно трактувати як накладання двох суміжних ефектів, що відповідають відщепленню адсорбційної та кристалізаційної води. Це підтверджує також втрата маси на кривій ТГ, яка вказує на зменшення маси від 0 до 21.3 % при нагрі-

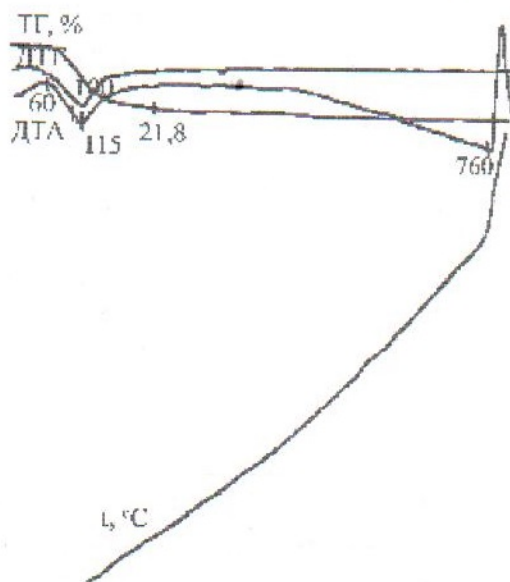


Рис. 3. Дериватограма $\text{KMgPO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$.

ванні зразка від 60 до 200 °С. Із даних кривих ДТА, ДТГ і ТГ кількісно розділити воду за її природою не вдається, але, виходячи з численних відомих даних про склад кристалогідратів каліймагній фосфату, можна висловити версію, що у брутто складі $\text{KMgPO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ є один моль води кристалогідратної (відщеплюється при 100–200 °С) і півтора моля адсорбованої води (виділяється при 60–100 °С).

Якщо ж керуватись результатами термогравіметричного аналізу $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, із якого вода виділяється до 100 °С і $\text{KMgPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (вода з нього виділяється після 100 і до 200 °С) [8], то можна вважати, що у нашому випадку одержана суміш цих двох кристалогідратів з перевагою $\text{KMgPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

На кривій ДТА зневодненого прожарюванням $\text{KMgPO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ зразка при 760 °С спостерігається інтенсивний екзофект, який викликаний незворотним поліморфним перетворенням. У роботі [8] подібний екзофект відмічений при 470 °С, який автори пояснюють переходом аморфного стану в кристалічний. З наших даних випливає, що KMgPO_4 існує у двох α - та β -модифікаціях.

Для підтвердження даного припущення використано рентгенофазовий аналіз з комп'ютерною реєстрацією кутів відбиття (ДРОН УМ-3, з мідним випромінюванням, точність запису кутів відбиття $\pm 0,04^\circ$). На рис. 4 показані рентгенограми $\text{KMgPO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ та нагрітого до 850 °С зразка цієї речовини.

Порівняння рентгенограм $\text{KMgPO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ і $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (сполуку було спеціально одержано у вигляді аналітичної форми за стандартною методикою [22]) дозволило виявити їх ідентичність за значеннями кутів відбиття відповідних ліній, хоч їх інтенсивність для цих двох сполук була різною. Для синтезованого $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ як зразка порівняння були розраховані параметри орторомбічної елементарної комірки, які мають значення: $a = 0.5605$; $b = 0.8722$; $c = 0.4796$ нм; тоді як за даними [23] $a = 0.5613$; $b = 0.8767$; $c = 0.4791$ нм, а за даними [7] сполука відноситься до орторомбічної сингонії, пр.гр. $Rmn2$: $a = 0.5621$; $b = 0.4810$; $c = 0.8774$ нм; тут значення параметрів b і c переставлені місцями. Отже, значення парамет-

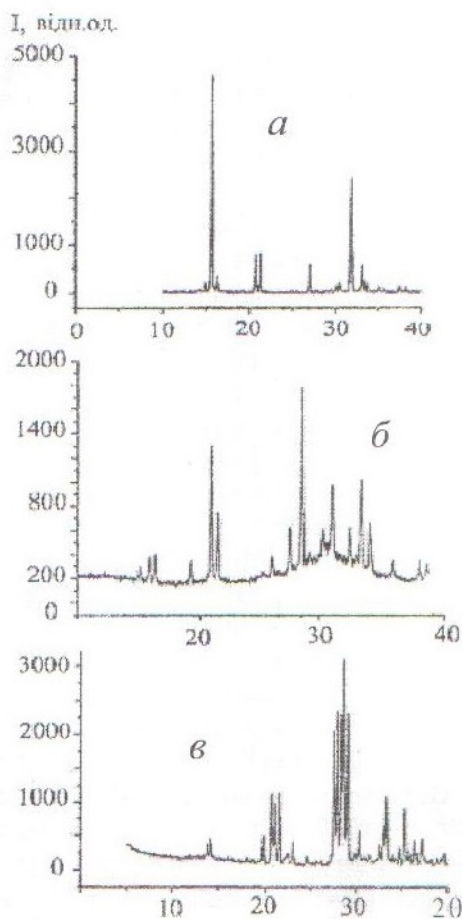


Рис. 4. Рентгенограми $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (а); $\text{KMgPO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (б); $\beta\text{-KMgPO}_4$ (в).

рів елементарної комірки синтезованого зразка цієї сполуки відповідають встановленим раніше іншими авторами.

Параметри елементарної комірки сполуки $\text{KMgPO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ розраховували [24], виходячи із її ізоструктурності $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, внаслідок чого одержані значення орторомбічної елементарної комірки: $a = 0.5676$; $b = 0.8712$; $c = 0.4753$ нм; $V = 0.2350$ нм³.

Для $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, одержаного в даній роботі, об'єм елементарної комірки — 0.2345 нм³, що підтверджує відомий факт близьких значень радіусів йонів NH_4^+ і K^+ , але одночасно вказує на дещо менше значення радіуса іона NH_4^+ .

Якщо порівнювати розраховані у цій роботі параметри елементарної комірки $\text{KMgPO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ з наведеними для $\text{KMgPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [7]:

$a = 0.5764$; $b = 0.5919$; $c = 0.8444$ нм; то спостерігається невідповідність, що можна пояснити впливом різних факторів — умовами синтезу, хімічним складом сполук, вибором авторами способу ідентифікації рентенограм та ін.

Отже, можна вважати встановленим, що KMgPO_4 при низьких температурах одержується у вигляді α -модифікації, яка ізоструктурна амонієвмісній сполуці аналогічного складу. При нагріванні α - KMgPO_4 до 760°C відбувається незворотний фазовий перехід у β - KMgPO_4 , який має структуру, відмінну від первинної. У роботі [8] такого роду ефект спостерігали при 470°C , але про існування α - і β -модифікацій каліймагній фосфату не згадується. Рентгенограми низькотемпературних модифікацій KMgPO_4 за нашими і літературними [8] даними ідентичні, як і рентгенограми KMgPO_4 , прожареного при 800 – 850°C . Це ще раз доводить існування для KMgPO_4 незворотного фазового переходу, що забезпечує можливість одержання стійкої кераміки на основі цієї сполуки за умови її нагріву вище 800°C .

ВИСНОВКИ. Методом хімічного аналізу рідкої фази окремого розрізу системи KCl – MgCl_2 (із бішофіту)– H_3PO_4 – KOH – H_2O на вміст Mg^{2+} і PO_4^{3-} та хімічного аналізу осадів, що утворюються у цій системі, на вміст K^+ , Mg^{2+} і PO_4^{3-} визначено умови утворення $\text{KMgPO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, чим доведена можливість одержання цієї речовини у промислових об'ємах із природних мінералів бішофіту та сильвініту.

Методом термогравіметрії для одержаної сполуки встановлені температури дегідратації та незворотного $\alpha \rightarrow \beta$ поліморфного переходу.

Рентгенографічно виявлена ізоструктурність $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ і $\text{KMgPO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, на підставі чого для останньої сполуки розраховані параметри елементарної комірки орторомбічної сингонії, підтверджений незворотний характер $\alpha \rightarrow \beta$ поліморфного переходу.

Результати даної роботи можуть бути використані для одержання спеціальних цементів і кераміки, а також сумішей із вмістом каліймагній фосфату з метою вилучення ^{137}Cs і ^{90}Sr із водного середовища та ґрунтів і фіксацією цих ізотопів у труднорозчинні сполуки.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ БИШОФИТА И КАЛИЙ ХЛОРИДА С ФОСФАТНОЙ КИСЛОТОЙ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

А.П.Перепелиця, А.И.Самчук, О.П.Красюк, Т.В.Петренко*, Б.С.Хоменко, М.М.Лазаренко

Национальный университет пищевых технологий, ул. Владимирская, 68, Киев, 01601, Украина
* e-mail: chitanya@ukr.net

Методом осаждения из водных растворов бишофита, калий хлорида, фосфорной кислоты и калий гидроксида выделено соединение $\text{KMgPO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (I), состав которого подтвержден химическим анализом. Соединение исследовано методами термографии и рентгенофазового анализа, установлены температурный интервал дегидратации, температура фазового перехода и изоструктурность I ромбическому $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Ключевые слова: бишофит, калиймагний фосфат, термогравиметрия, рентгенофазовый анализ, эндоефект.

INTERACTION OF BISHOFITE AND POTASSIUM CHLORIDE WITH PHOSPHORIC ACID IN AQUEOUS SOLUTION

O.P.Perepelytsya, A.I.Samchuk, O.P.Krasiuk, T.V.Petrenko*, B.S.Homenko, M.M.Lazarenko

National University of Food Technologies, 68 Volodymyrska Str., Kyiv, 01601, Ukraine
* e-mail: chitanya@ukr.net

By the method of deposition of aqueous solutions bischofite, potassium chloride, phosphoric acid and potassium hydroxide selected compound $\text{KMgPO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (I), the composition of which is confirmed by chemical analysis. The compound studied by thermography and X-ray diffraction, determined the temperature range of dehydration, temperature phase transition and the same type of structures I and rhombic $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Keywords: bishofite, potassiummagnesium phosphate, thermogravimetry, X-ray analysis.

ЛІТЕРАТУРА

1. Taylor A.W., Frazier A.W., Gurney E.L. Solubility Products of Magnesium Ammonium and Magnesium Potassium Phosphates // Transactions of the Faraday society. -1963. -59, № 487. -P. 1580–1584.
2. Mathew M., Schroeder I.W. Crystal Structure of Struvite Analogue, $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ // Acta crystallographica. -1979. -35, № 1. -P. 11–13.

3. Luff B.B., Reed R.B. Thermodynamic Properties of Magnesium Potassium Orthophosphate Hexahydrate // J. Chem. Eng. -1980. -**25**, № 4. -P. 310–312.
4. U.S. Patent 3, 615, 186. Process of making hydrates of Potassium-Magnesium phosphates / Jahn-Held W., Braun O. -Publ., 1971.
5. U.S. Patent 4, 217, 333. Process for the production of Potassium Magnesium phosphate / Loblich K.-R. -Publ. 1979.
6. Bassett H., Bedwell W.L. Ammonium magnesium phosphate and related compounds // J. Chem. Soc. -1933. -Pt. II. -P. 854–871.
7. Печковский В.В., Чудинова Н.Н., Мельникова Р.Я. и др. Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Двойные моно- и дифосфаты. -М.: Наука, 1990.
8. Hashimoto K., Toda Y., Mitsuyama N. et al. $Mg(NO_3)_2 \cdot KOH \cdot H_3PO_4 \cdot H_2O$ // Gypsum & Lime. -1994. -№ 249. -P. 45–54.
9. Ying Yu, Chao Xu, Honglian Dai. Preparation and characterization of a degradable magnesium phosphate bone cement // Regenerative Biomaterials. -2016. -P. 231–237.
10. Graeser S., Postl W., Bojar H.-P. et al. Struvite-(K), $KMgPO_4 \cdot 6H_2O$, the potassium equivalent of struvite – a new mineral // Eur. J. Mineral. -2008. -**20**. -P. 629–633.
11. Chauhan C.K., Vyas P.M., Joshi M.J. Growth and characterization of Struvite-K crystals // Cryst. Res. Technol. -2011. -**46**, № 2. -P. 187–194.
12. Dikiy N.P., Dovbnya A.N., Lyashko Yu. V. et al. Sorption properties of Magnesium-Potassium phosphate matrix // Problems of atomic science and technology. -2015. -**97**, № 3. -P. 79–82.
13. Gmelin's Handbook of Inorganic Chemistry. -1939. -4, № 27 (B). -P. 465–466.
14. Fernandez Lozano J.A., Colmenares A.R., Rosas D. A novel process for the production of multnutrient phosphatic base fertilizers from sea water bittern and phosphoric acid // Interciencia. -1999. -**24**, № 5. -P. 317–320.
15. Taris A., Grosso M., Viani A. et al. Reaction Monitoring of Cementing Materials through Multivariate Techniques Applied to time-resolved Synchrotron X-Ray Diffraction Data // Chemical engineering transactions. -2015. -**43**. -P. 895–900.
16. Gardner L.J., Lejeune V., Corkhill C.L. et al. Evolution of the phase assemblage of blended magnesium potassium phosphate cement binders at 200 °C and 1000 °C // Advances in Applied Ceramics. -2015. -**114**, № 7. -P. 386–392.
17. Корчемкин И.В., Болдин М.С. Имобилизация цезия в фосфатную керамику со структурой β-тридимита // Вестн. Нижегородск. у-та им. Н.И.Лобачевского. -2014. -**1**, № 1. -С. 104–109.
18. Винокуров С.Е., Куляко Ю.М., Слюнчев О.М. Магний-калий-фосфатные матрицы для иммобилизации жидких высокоактивных отходов // Радиохимия. -2009. -**51**, № 1. -С. 56–62.
19. Самчук А.І., Красюк О.П., Петренко Т.В. та ін. Дослідження хімічного складу бішофіту // Укр. хим. журн. -2016. -**82**, № 8. -С. 98–101.
20. Пономаренко О.М., Самчук А.І., Жовинський Є.Я. та ін. Особливості розподілу селену в об'єктах довкілля України // Мінерал. журн. -2010. -**32**, № 2. -С. 94–100.
21. Перепелиця О.П., Петренко Т.В., Хоменко Б.С. та ін. Взаємодія фосфатної кислоти з карбонатним осадам // Укр. хим. журн. -2016. -**82**, № 2. -С. 95–99.
22. Перепелиця О.П., Петренко Т.В., Самчук А.І., Хоменко Б.С. Взаємодія бішофіту з фосфатною кислотою у водному розчині // Біоресурси та природокористування. -2016. -**8**, № 3–4. -С. 35–39.
23. Картоотека ASTM, США.
24. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Под ред. проф. Я.С.Уманского. -М.: Физматгиз, 1961.

REFERENCES

1. Taylor A.W., Frazier A.W., Gurney E.L. Solubility Products of Magnesium Ammonium and Magnesium Potassium Phosphates. *Transactions of the Faraday society*. 1963. **59** (487): 1580.
2. Mathew M., Schroeder I.W. Crystal Structure of Struvite Analogue, $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$. *Acta crystallographica*. 1979. **35** (1): 11.
3. Basil B. Luff, Robert B. Reed. Thermodynamic Properties of Magnesium Potassium Orthophosphate Hexahydrate. *J. of chemical and engineering*. 1980. **25** (4): 310.
4. Patent U.S. 3, 615, 186. Jahn-Held W., Braun O. Process of making hydrates of Potassium-Magnesium phosphates. 1971.
5. Patent U.S. 4, 217, 333. Loblich K.-R. Process for the production of Potassium Magnesium phosphate. 1979.
6. Bassett H., Bedwell W.L. Ammonium magnesium phosphate and related compounds. *J. of the chemical society*. 1933. II: 854–871.
7. Pechkovskiy V.V., Chudynova N.N., Melnykova R.Ia., Dziuba E.D., Malashonok Y.E., Barannykova T.Y., Liutsko V.A. *Atlas of infrared spectra of phosphates. Double mono- and diphosphates*. (Moscow: Nauka, 1990). [in Russian].
8. Hashimoto K., Toda Y., Mitsuyama N., Imamura Y., Udagawa S., Hashimoto K. Chemical Composition of Magnesium Phosphates Prepared by a West Chemical Method Using the $Mg(NO_3)_2 \cdot KOH \cdot H_3PO_4 \cdot H_2O$ System. *Gypsum & Lime*. 1994. **249**: 45.
9. Ying Yu, Chao Xu, Honglian Dai. Preparation and

- characterization of a degradable magnesium phosphate bone cement. *Regenerative Biomaterials*. 2016. 231.
10. Graeser S., Postl W., Bojar H.-P., Berlepsch P., Armbruster T., Raber T., Ettinger K., Walter F. Struvite-(K), $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, the potassium equivalent of struvite – a new mineral. *Eur. J. Mineral.* 2008. **20**: 629.
11. Chauhan C.K., Vyas P.M., Joshi M.J. Growth and characterization of Struvite-K crystals. *Cryst. Res. Technol.* 2011. **46** (2): 187.
12. Dikiy N.P., Dovbnya A.N., Lyashko Yu.V., Medvedev D.V., Medvedeva E.P., Saenko S.Y., Shkuropatenko V.A., Tarasov R.V., Fedorets I.D. Sorption properties of Magnesium-Potassium phosphate matrix. *Problems of atomic science and technology*. 2015. **97** (3): 79.
13. *Gmelin's Handbook der of Inorganic Chemistry*. 1939. **4** (27 B): 465.
14. Fernandez Lozano J.A., Colmenares A.R., Rosas D. A novel process for the production of multinutrient phosphatic base fertilizers from sea water bittern and phosphoric acid. *Interciencia*. 1999. **24** (5): 317.
15. Taris A., Grosso M., Viani A., Brundu M., Guida V. Reaction Monitoring of Cementing Materials through Multivariate Techniques Applied to time-resolved Synchrotron X-Ray Diffraction Data. *Chemical engineering transactions*. 2015. **43**: 895.
16. Gardner L.J., Lejeune V., Corkhill C.L., Bernal S.A., Provis J.L., Stennett M.C., Hyatt C. Evolution of the phase assemblage of blended magnesium potassium phosphate cement binders at 200 and 1000 °C. *Advances in Applied Ceramics*. 2015. **114** (7): 386.
17. Korchemkin I.V., Boldin M.S. Immobilization of Cesium in a phosphate ceramic with a β -tridymite structure. *Bulletin of the University of Nizhny Novgorod for N.I. Lobachevsky*. 2014. **1** (1): 104.
18. Vinokurov S.E., Kulyako Yu.M., Slunchev O.M. Magnesium-potassium-phosphate matrix for the immobilization of liquid high-level waste. *Radiochemistry*. 2009. **51** (1): 56.
19. Samchuk A.I., Krasnyuk O.P., Petrenko T.V., Vovk K.V., Perepelytsya O.P. Research of chemical composition of bishofite. *Ukr. chem. journal*. 2016. **82** (8): 98.
20. Ponomarenko O.M., Samchuk A.I., Zhovynskyy E.Y., Kriuchenko N.O., Hrodzyska A.A., Ohar T.V. Features of distribution of selenium in the environment Ukraine. *Journal of Mineralogy*. 2010. **32** (2): 94.
21. Perepelytsya O.P., Petrenko T.V., Homenko B.S., Lazarenko M.M. The interaction of phosphoric acid with carbonate sediments. *Ukr. chem. journal*. 2016. **82** (2): 95.
22. Perepelytsya O.P., Petrenko T.V., Samchuk A.I., Homenko B.S. Interaction of bishofite with phosphate acid in aqua solution. *Bioresources and Natural Resources*. 2016. **8** (3–4): 35.
23. Card index ASTM, U.S.A.
24. Mirkin L.I. *Handbook of X-ray diffraction analysis of polycrystals*. Ed. prof. Yu.S. Umansky. (Moscow: Physico-mathematical state publication, 1961). [in Russian].

Надійшла 16.03.2017

УДК 544.726+544.35+546.831+66.081.6+543.54+ 544.72

Л.М.Рожественська*, Ю.С.Дзязько, Ю.Г.Змієвський, С.Л.Василук, А.С.Руденко

ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНІ МЕМБРАНИ ТА ТЕОРЕТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ЇХ ОТРУЄННЯ В ПРОЦЕСІ БАРОМЕМБРАННОГО ОЧИЩЕННЯ БІОЛОГІЧНИХ РОЗЧИНІВ

*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України,
просп. академіка Палладіна, 32-34, Київ, 03142, Україна*

* e-mail: ludar777@ukr.net

Синтезовано органо-неорганічні мембрани шляхом модифікування полімерних мікрофільтраційних мембран неорганічними іонітами — гідрофосфатом цирконію та гідратованим діоксидом цирконію. Показано, що інкорпоровані нанорозмірні частинки формують вторинну пористість, яка визначає функціональні властивості отриманих мембран. У залежності від розміру неорганічні частинки можуть бути локалізовані в макропористій підложці (гідрофосфат цирконію) або в підложці та активному шарі (гідратований діоксид цирконію). На основі теоретичного моделювання мембранного отруєння (fouling) встановлено, що наявність часточок іоніту в активному шарі перешкоджає акумулюванню органічних субстанцій в об'ємі пор мембрани та запобігає їх незворотному забрудненню. Це забезпечує більш тривалий час розділення, зменшує застосування регенеруючих агентів та дозволяє продовжити час використання мембран.

Ключові слова: органо-неорганічні композиційні мембрани, гідрофосфат цирконію, гідратований діоксид цирконію, наночастинки, ультрафільтрація, післяспиртова барда.

ВСТУП. Мембранні технології широко застосовуються в харчовій, електронній, хімічній промисловості, медицині, фармації, в очищенні промислових стічних вод, опрісненні води і водопідготовці, для концентрування корисних компонентів. Основною проблемою мембранного розділення є вибір мембран, які мають максимально відповідати можливостям і умовам процесу. Особливо це важливо при очищенні технологічних рідин і відходів виробництва, які містять у своєму складі не тільки неорганічні сполуки, а також органічні речовини, колоїди, мікроорганізми. Сукупність цих речовин викликає швидке засмічення та обростання (fouling) мембран, наслідком чого є зниження продуктивності процесу. З цього випливає потреба створення мембранних сепараторів з протекторними властивостями до такого отруєння [1–4].

В основному захисна дія зводиться до створення умов для запобігання небажаних ад-

сорбції або адгезії на поверхні мембрани. Для цього використовують ряд підходів: мембрани модифікують частинками неорганічних іонообмінників [1, 2] або покривають гідрофільними полімерами [3, 4]. Модифікація неорганічними частками виглядає більш привабливою, оскільки вони не містять гідрофобних ділянок, здатних до адсорбції органічних речовин.

Очищення відходів біологічного походження мембранними методами ускладнене через формування на зовнішній поверхні мембрани стійкого поляризаційного шару, що погіршує проникність мембран. Тим не менше цей осад легко може бути видалений за допомогою гідродинамічної пульсації. Тому для таких методів як зворотний осмос або нанофільтрація протекторна дія зводиться до модифікування поверхні сепараторів. Однак у випадку мікро- та ультрафільтраційних мембран органічні домішки можуть потрапляти всередину пористої структури і спричиняти обростання

ня об'єму пор. Отже, видалення такого осаду може бути здійснене тільки шляхом хімічної регенерації, що зменшує термін служби полімерних мембран.

У попередніх роботах досліджено модифікування трекових мембран, які не містять активних шарів, а розмір пор складає 300 нм по всій товщині полімерного сепаратора [2]. Недоліком трекових мембран є досить низька механічна міцність. Більш міцні мембрани складаються з макропористої полімерної підложки та тонкого активного шару. Під час модифікації мембрани неорганічними іонообмінниками частинки модифікатора можуть бути інкорпоровані або в підложці, або в активному шарі, або одночасно в підложці і активному шарі. Як і слід було очікувати, різні неорганічні іонообмінники утворюють частинки різного розміру, які, вочевидь, визначають місце свого розташування. Крім того, розташування модифікатора визначає також функціональні властивості мембран.

Метою роботи є встановлення впливу модифікатора на роздільчі властивості органо-неорганічних мембран і моделювання їх стійкості до отруєння компонентами післязернової барди.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Об'єктом дослідження були мікрофільтраційні мембрани Mifil-0,2 (синтезовані в Інституті фізико-органічної хімії Національної академії наук Республіки Білорусь). Ці матеріали являють собою пористі плівки на основі аліфатичних поліамідів (активний шар), нанесені на армуючу підложку з нетканого лавсану, яка забезпечує необхідний комплекс фізико-механічних характеристик. Розмір пор у активному шарі мембран становив 200 нм, продуктивність при 0.1 МПа — 15–20 см³/хв·м². Мембрани призначені для видалення бактерій з різних органічних розчинів, деіонізованої води, стерилізації рідин і газів, включаючи фармацевтичні та медичні препарати. В якості модифікатора використано сіль нерозчинних гідроксокомплексів цирконію, що містить 0.1 М Zr(IV), які отримано згідно з роботою [5]. Мембрани були дегазовані в деіонізованій воді в умовах вакууму при 343 К і імпрегновані зовнішньою

наченої солі. Гідратований діоксид цирконію (ГДЦ) або цирконій гідрофосфат (ГФЦ) осаджували безпосередньо в полімері 0.1 М розчинами NH₄OH або H₃PO₄ відповідно. Мембрани промивали деіонізованою водою, сушили при кімнатній температурі до постійної маси, обробляли в ультразвуковій ванні (Bandelin, Німеччина) при 30 кГц з наступною сушкою. Отримані таким чином органо-неорганічні мембрани маркували як Mifil–ГДЦ та Mifil–ГФЦ. Для порівняння були також досліджені немодифіковані мембрани Mifil-0,2.

Морфологію мембран вивчали за допомогою скануючої електронної мікроскопії (SEM) з використанням обладнання, згаданого в роботі [5]. Активний шар був також видалений із зовнішньої поверхні мембран, подрібнений і після охолодження в рідкому азоті досліджувався за допомогою просвічуваної електронної мікроскопії (ПЕМ). Осад, вилучений з зовнішньої поверхні мембран у процесі ультразвукової обробки, було також досліджено за допомогою методу ПЕМ.

Мікро- та мезопори визначали методом десорбції азоту з використанням аналізатору Quantachrome Autosorb 6B (Quantachrome Instruments). Попередньо зразки вакуумували при 343 К.

Експериментальна установка для фільтрації включала роздільну двокамерну комірку проточного типу (ефективна площа мембрани становила 2.1·10⁻³ м²), лінію подачі рідини (яка забезпечує циркуляцію рідини через концентраційне відділення), термостат і вимірювальні прилади (манометри, ротаметр). Буферна смісь була заповнена повітрям і використовувалася для гідродинамічної пульсації.

У ході роботи досліджено очищення кукурудзяної післяспиртової барди (рН 4.1). Ця рідина містить 73 г/дм³ загальної кількості твердих речовин, граничне споживання кисню — 64. Попередньо рідину центрифугували на центрифугі LU-418 (Laboratoriumi centrifuga, Угорщина) і далі фільтрували через фільтрувальний папір (блакитна стрічка).

На першому етапі досліджень мембрани опресовували в деіонізованій воді при 298 К, тиск підтримували на рівні 0.6–8 Бар, який зго-

дом поступово збільшували до постійної швидкості потоку через мембрану для кожної величини (ΔP). При цьому контролювали об'єм пермеату (V). Кожен цикл фільтрації води повторювали 4 рази. Після випробування під тиском у систему замість води вводили кукурудзяну барду. Ця рідина циркулювала через відділення протягом 1 год при 333 К і тиску 0.03–0.05 Бар (такий тиск не забезпечував фільтрацію). Потім цикл фільтрації води повторювався при різних значеннях ΔP . Нарешті, барду (1 дм³) фільтрували під різним тиском. По закінченні процесу через мембрани знову прокачували воду. Вміст органічних речовин у післязерновій барді визначали за допомогою рефрактометра URL-1 Модель 1 (Аналітичний прилад, Україна).

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Макропориста підложка вихідної мікрофільтраційної мембрани є переплетінням волокон товщиною 20–30 мкм. Розмір пор між волокнами досягає 50 мкм. Активний шар пронизаний порами, розмір яких становить 100–300 нм (рис. 1, а). На відміну від трекової мембрани пори активного шару є щільними.

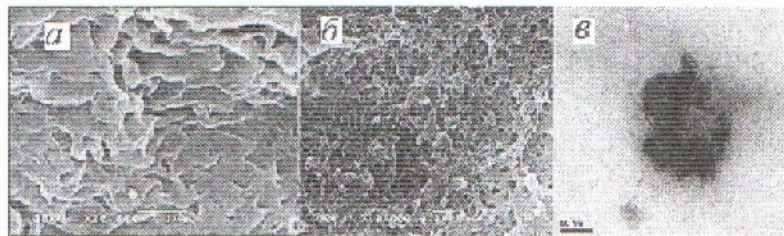


Рис. 1. СЕМ-зображення активного шару вихідної Mifil-0,2 (а), модифікованої Mifil-ГДЦ (б) мембран та ТЕМ-зображення агрегата наночастинок ГДЦ в активному шарі мембрани (в).

Під час модифікування неорганічною складовою осадження частинок відбувається як на волокнах підложки, так і у порах активного шару (рис. 1, б). На поверхні волокон осаджуються агрегати розміром 10 мкм. Таким чином, ці утворення є значно меншими у порівнянні з порами між волокнами підложки і не можуть впливати на роздільну здатність мембран. Водночас морфологія активного шару суттєво змінюється — на його поверхні знаходяться неорганічні частинки складної будови. Так, на ТЕМ-зображенні (рис. 1, в) спос-

терігається частинка розміром близько 200 нм, яка, в свою чергу, складається із частинок розміром 50 нм. Форма частинок є близькою до сферичної. В залежності від упакування частинок розмір пор може сягати від 7 (гранецентроване упакування або гексагональне) до 100 нм (пухке упакування). У даному випадку упакування можна віднести до кубічного, розмір пор між частинками становить 20 нм.

Було виявлено, що модифікатор ГДЦ має великий розмір часток, які в основному осаджуються у вигляді агрегованих наночастинок на волокнах. Водночас ці утворення є значно меншими, ніж пори між волокнами підложки і не можуть впливати на роздільну здатність мембран.

Різний тип частинок ГДЦ і ГФЦ, вочевидь, викликаний механізмом їх осадження з золю. Вихідна сіль містить наночастинки нерозчинних гідроксокомплексів цирконію [5], координаційне оточення Zr включає в себе головним чином ОН-ліганди [6]. Частинки стабілізовані протіонами. Додавання розчину NH_4OH викликає агрегацію частинок. У той же час додавання H_3PO_4 до золю викликає розчинення частинок золю з подальшим осадженням гідрофосфату.

З термодинамічної точки зору, найдрібніші частинки розчиняються під час осадження відповідно до рівняння Оствальда-Фрейндліха:

$$\ln \frac{C}{c_\infty} = \frac{\beta v_m \sigma \cos \varphi}{BTr}, \quad (1)$$

де C — концентрація сполуки; c_∞ — концентрація насиченого розчину (значення C і c_∞ надзвичайно низькі); β — коефіцієнт форми; v_m — молярний об'єм речовини; δ — поверхневий натяг розчинника; φ — кут змочування; R — газова постійна; T — температура; r — радіус частинок. Іншими словами, частинки з радіусом r і менше розчиняються і переосаджуються у вигляді більших частинок. Сполуки, що характеризуються великим молярним об'ємом, утворюють більші частки.

Що стосується аморфних модифікацій ГДЦ та ГФЦ, то їх точний хімічний склад є невизначеним. Проте можна зробити приблизні оцінки з використанням даних щодо кристалічних матеріалів. Як відомо, молярна маса і щільність частинок кристалічного ZrO_2 складає 123.2 г/моль і 5.68 г/см³ відповідно, при цьому $v_m = 21.7$ см³/моль. ГФЦ-модифікатор осаджується із золю, який містить в основному гідрофосфатні групи подібно кристалічному α -ГФЦ [7]. Оскільки щільність частинок цієї сполуки становить 3.3 г/см³ [8], її молярний об'єм складає 91 см³/моль. Таким чином, більші частки утворюються в процесі осадження ГФЦ у порівнянні з ГДЦ. На противагу ГДЦ частки ГФЦ через їх великий розмір можуть бути розташовані тільки в макропористій підложці.

Щодо мембран, модифікованих ГДЦ, то згідно з даними диференціального розподілу пор за радіусами модифікування призводить до зменшення пористості за рахунок пор, розмір яких знаходиться в інтервалі $r = 1-10$ нм, що, скоріш за все, є наслідком зменшення вмісту полімеру (рис. 2). Зменшення пористості становить 10–20 % і відповідає вмісту неорганічної складової (15 %). Такий високий вміст модифікатора у мікрофільтраційній мембрані пов'язаний з більшим осадженням у підложці. Проте зменшення об'єму пор ($r = 10-100$ нм), які відповідають активному шару, вказує на їх екранування неорганічною складовою.

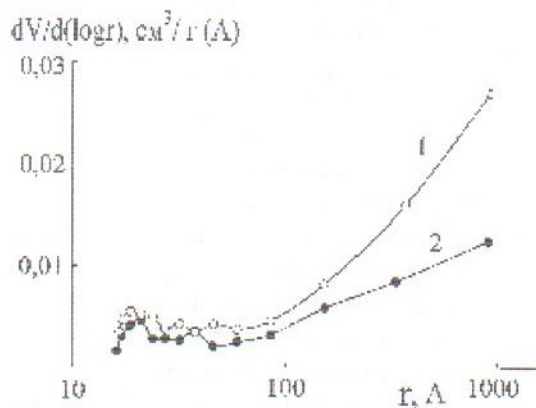


Рис. 2. Диференційний розподіл пор за радіусами модифікованої Mifil-ГДЦ (1) та вихідної мікрофільтраційної мембрани Mifil-0,2 (2).

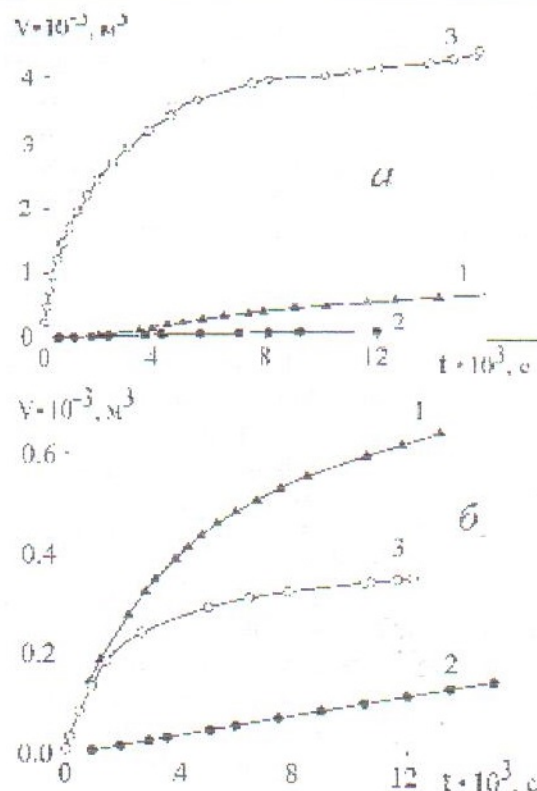


Рис. 3. Об'єм пермеату деіонізованої води (а) та пермеату післяспиртової барди (б) як функція часу. $\Delta P = 1$ Бар, мембрани: Mifil-ГФЦ (1), Mifil-ГДЦ (2) і Mifil-0,2 (3).

Затримуюча здатність мембран визначатиметься саме вторинною пористістю. Розмір пор між частинками, що утворюють таку пористість, становить до 100 нм. Отже, процеси розділення за участю модифікованих мембран можна віднести до ультрафільтрації. На рис. 3 представлено графік залежності об'єму (V) пермеату деіонізованої води (а) та пермеату післяспиртової барди (б) як функції часу (t) протягом третього циклу випробування під тиском. Видно, що швидкість пермеату води зменшується в наступному порядку: Mifil-0,2 > Mifil-ГФЦ > Mifil-ГДЦ. Менша швидкість потоку води через мембрани Mifil-ГФЦ спричинена частинками іонообмінника в підложці, які обумовлюють більш високий гідродинамічний опір. Низький рівень фільтрації для Mifil-ГДЦ зумовлює наявність частинок усередині активного шару. Коли вода проходить через мембрану з адсорбованими шара-

ми на зовнішній поверхні (після циркулювання кукурудзяної барди), швидкість фільтрації зростає через поступове очищення поверхні.

Зменшення швидкості фільтрації в часі відбувається завдяки зміні пористої структури мембрани. У випадку модифікованих мембран неорганічні частинки можна розглядати в якості блокіраторів.

Відповідно класичним теоретичним моделям механізм забруднення (fouling) поділяється на: повне блокування пор; звуження пор (відкладення на стінках пор); утворення шару осаду на поверхні.

У літературі описано кілька різних функціональних залежностей для визначення моделі забруднення. Проте основна математична модель для опису зниження потоку пермеата представлена в роботі [9]. Ця модель заснована на класичних рівняннях тупикової фільтрації постійного тиску і математично може бути виражена в двох рівняннях:

$$\frac{d^2t}{dV^2} = k \left(\frac{dt}{dV} \right)^n; \quad (2)$$

$$dJ/dt = -kJ(JA)^{2-n}, \quad (3)$$

де t — час фільтрації, с; V — загальний об'єм пермеату, м³; J — потік пермеату, м³/м²·с; A — площа мембрани, м²; k — коефіцієнт пропорційності для опису опору специфічного шару білкової природи. Показник ступеня n характеризує модель фільтрації [10]:

— $n = 0$ — утворення шару осаду на поверхні (рис. 4). Кожна частинка знаходиться на ін-

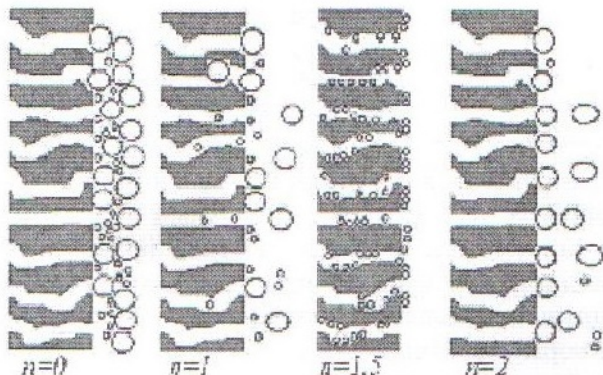


Рис. 4. Схематичне зображення процесів блокування пор в процесі фільтрації.

ших, які вже блокували деякі пори і більше немає місця для прямого перешкоджання будь-якій зоні мембрани. Основне припущення полягає в тому, що опір пропорційний загальному об'єму фільтрату;

— $n = 1$ — проміжне блокування пор. Кожна частинка розміщується над іншою, яка адсорбувалась на певній ділянці, або безпосередньо блокує деякі зони мембрани;

— $n = 1.5$ — внутрішнє блокування пор. Основне припущення цієї моделі полягає в тому, що внутрішній об'єм пор зменшується пропорційно об'єму фільтрату за рахунок осадження або адсорбції розчинених речовин на стінках пор [11]. Частинки не блокують входи пор, а адсорбуються стінками пор або у підложці, що призводить до зменшення об'єму пор;

— $n = 2$ — повне блокування. Відбувається у випадку, коли розмір частинок більше розміру пор мембрани, тому вони осідають на поверхні мембрани і повністю блокують отвори пор. Зменшення числа доступних пор приводить до суттєвого опору фільтрації [12].

Значення експоненти n може бути визначено із залежності другої похідної d^2t/dV^2 від першої похідної dt/dV графіка $t=f(V)$ (рис. 5) згідно з рівнянням:

$$n = d \left[\log \left(\frac{d^2t}{dV^2} \right) \right] / d \left[\log \left(\frac{dt}{dV} \right) \right]. \quad (4)$$

При малих значеннях $dt = dV$, які відповідають початковому часу фільтрування, данні показують лінійну залежність графіка $\log-\log$ і значення n може бути визначене з кута нахилу цих кривих (рис. 6).

Асимптотичне значення $d^2t = dV^2$ лінійно зростає зі збільшенням концентрації білку, що пов'язано з прискоренням росту осаду. Перехід між моделями блокування пор і формування осаду може приводити до від'ємного нахилу кривих.

Як видно з таблиці, значення експоненти n у стаціонарних умовах рівне 0 або близьке до 0, що свідчить про стабільність розташування часток після процесу опресування. Нероднорідність частинок (рис. 1) запобігає їх перерозподілу в полімері та видаленню з пор мембрани. Таким чином, при фільтруванні че-

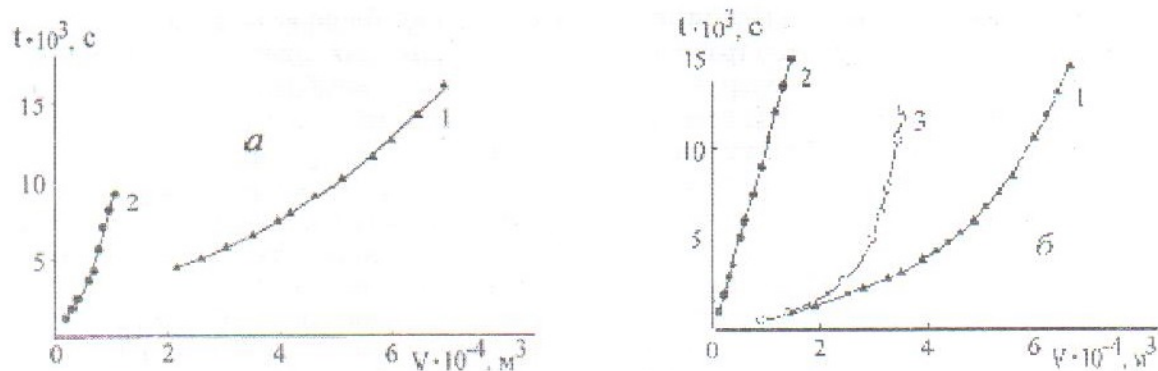


Рис. 5. Час фільтрування як функція прокачаного об'єму пермеату деіонізованої води (а) та пермеату післяспиртової барди (б). Mifil-ГФЦ (1) Mifil-ГДЦ (2) і Mifil-0,2 (3).

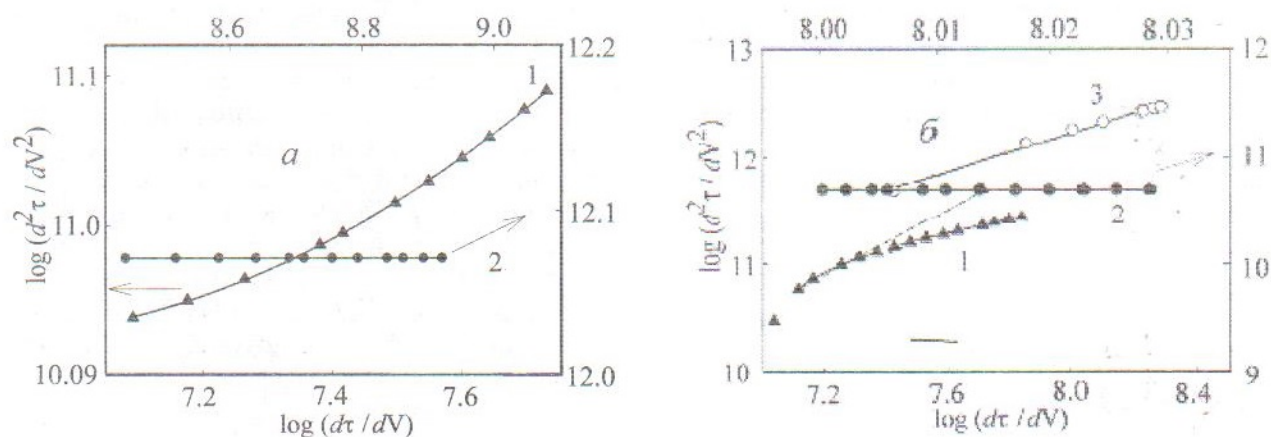


Рис. 6. Використання моделі блокування пор для пермеату деіонізованої води (а) та пермеату післяспиртової барди (б). Mifil-ГФЦ (1), Mifil-ГДЦ (2) і Mifil-0,2 (3) (верхня та права шкала відповідають мембрані Mifil-ГДЦ).

Визначення параметрів моделі забруднення мембран

Параметри	Дистильована вода		Післяспиртова барда		
Мембрана	Mifil-ГФЦ	Mifil-ГДЦ	Mifil-ГФЦ	Mifil-ГДЦ	Mifil-0,2
n	0.2388	0	1.55	0	0.9038
R	0.977	1	0.9936	1	0.9936

рез модифіковані мембрани води процес забруднення відповідає утворенню шару осаду на поверхні. Забруднення компонентами післязернової барди визначається перехідним механізмом блокування пор (Mifil-0,2) і звуженням пор (Mifil-ГФЦ). Оскільки приймаюча сторона мембрани — це активний шар (вільний від часток модифікатора), органічні частки заповнюють його пори. Крім того, оброс-

тання мембран, модифікованих ГДЦ, відбувається тільки за рахунок формування шару осаду на поверхні. Такий осад може бути легко видалений із зовнішньої поверхні без використання хімічних реагентів. Інші мембрани отруюються органічними речовинами, які осідають на стінках пор і надалі блокують їх. Концентрат, який утворюється під час очищення, може бути використаний при виробництві алкогольної продукції або приготуванні корму для свійських тварин. Деіонізована вода може бути отримана з пермеату за допомогою нанофільтрації з подальшим зворотним осмосом [13, 14].

ВИСНОВКИ. Синтез органо-неорганічних мембран шляхом введення гідрофільних неорганічних іонообмінників ГФЦ та ГДЦ у полімерні мікрофільтраційні мембрани забезпечує їх стійкість до засмічення органікою в процесах фільтрації біологічних рідин. Осадження наночасточок неорганічної складової здійснюється безпосередньо в порах полімерної матриці, де вони виконують функцію додаткового активного шару. Встановлено, що частинки ГФЦ внаслідок великих розмірів осаджуються в основному в макропористій підложці, а часточки ГДЦ формуються як у підложці, так і в активному шарі. Стінки пор полімерної основи виступають в якості стабілізатора, що знижує сили поверхневого натягу та сприяє відокремленню часточок одна від одної. Наночасточки формують вторинну пористість, сприяють затримуючій здатності мембрани і тим самим перетворюють мембрану в ультрафільтраційну. Неоднорідність часточок запобігає їх видаленню скрізь мембрану. Композиційні мембрани, що містять ГДЦ, проявляють протекторну дію по відношенню до органічних компонентів біологічних рідин: в цьому випадку пори не звужуються і не блокуються. Засмічення відбувається тільки за рахунок утворення осаду на зовнішній поверхні мембрани, який може бути легко видалений гідродинамічними пульсаціями. Відсутність органічних речовин в об'ємі порових каналів обумовлює більш тривалий час розділення, дозволяє зменшити застосування регенеруючих агентів та продовжити час використання мембран.

ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ MEMBRANES И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ИХ ОТРАВЛЕНИЯ В ПРОЦЕССЕ БАРОМЕМБРАННОЙ ОЧИСТКИ БИОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ

Л.М.Рождественская*, Ю.С.Дзязько, Ю.Г.Змиевский, С.Л.Васильюк, А.С.Руденко

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, просп. академика Палладина, 32–34, Киев, 03142, Украина
* e-mail: ludar777@ukr.net

Синтезированы органо-неорганические мембраны путем модифицирования полимерных

микрофильтрационных мембран неорганическими ионитами — гидрофосфатом циркония и гидратированным диоксидом циркония. Показано, что инкорпорированные наночастицы формируют вторичную пористость, определяющую функциональные свойства полученных мембран. В зависимости от размера неорганические частички локализуются либо в макропористой подложке (гидрофосфат циркония), либо в подложке и активном слое (гидратированный диоксид циркония). На основании теоретического моделирования мембранного засорения установлено, что наличие частиц ионита в активном слое препятствует аккумуляции органических субстанций в объеме пор мембран и тем самым предотвращает необратимое отравление. Это продлевает время фильтрации, уменьшает использование регенерирующих агентов и увеличивает жизненный цикл мембран.

К л ю ч е в ы е с л о в а: органо-неорганические композиционные мембраны, гидрофосфат циркония, гидратированный диоксид циркония, наночастицы, ультрафильтрация, послеспиртовая барда.

ORGANIC-INORGANIC MEMBRANES AND THEORETICAL MODEL OF FOULING FOR BAROMEMBRANE PURIFICATION OF BIOLOGICAL SOLUTIONS

L.M.Rozhdestvenska*, Yu.S.Dzyazko, Yu.G.Zmievskii, S.V.Vasilyuk, O.S.Rudenko

Vernadsky Institute of General & Inorganic Chemistry of National Academy of Science of Ukraine, 32-34 Academic Palladin avenue, Kyiv, 03142, Ukraine

* e-mail: ludar777@ukr.net

Organic-inorganic composite membranes were synthesized by modification of microfiltration polymer membranes with inorganic ion exchangers — zirconium hydrophosphate and hydrated zirconium dioxide. Incorporated nanoparticles form secondary porosity that determines functional properties of the obtained membranes. Inorganic particles can be localized in macroporous substrate (zirconium hydrophosphate) or in the substrate and in active layer (hydrated zirconium dioxide) depending on particles size. Theoretical model of membrane fouling was applied. It was found that the presence of particles of ion exchanger in the active layer avoids accumulation of organic substances in pore volume of the membrane and prevents irreversible fouling. This increases separation time, reduces reagent consumption, and allows us to extend membrane lifetime.

Keywords: organic-inorganic membranes, zirconium hydrophosphate, hydrating zirconium dioxide, nanoparticles, ultrafiltration, corn distillery.

ЛІТЕРАТУРА

1. Dzyazko Yu., Rozhdestveskaya L., Zmievskii Yu. et al. Heterogeneous Membranes Modified with Nanoparticles of Inorganic Ion-Exchangers for Whey Demineralization // *Materials Today: Proceedings*. -2015. -2, № 6. -P. 3864–3873.
2. Dzyazko Yu.S., Rozhdestvenskaya L.M., Zmievskii Yu.G. et al. Organic-inorganic materials containing nanoparticles of zirconium hydrophosphate for baromembrane separation // *Nanoscale Res. Lett.* -2015. -10. -P. 64–75.
3. Shen X., Zhao Y., Feng X., Bi S. et al. Improved antifouling properties of PVDF membranes modified with oppositely charged copolymer // *Biofouling*. -2013. -29, № 3. -P. 331–343.
4. Li Q., Imbrogno J., Belfort G. et al. Making polymeric membranes antifouling via “grafting from” polymerization of zwitterions // *J. Appl. Polym. Sci.* -2015. -132, № 21. -DOI: 10.1002/app.41781.
5. Dzyazko Yu.S., Volkovich Yu.M., Sosenkin V.E. et al. Composite inorganic membranes containing nanoparticles of hydrated zirconium dioxide for electrodialytic separation // *Nanoscale Res. Lett.* -2014. -9, № 1. -P. 271–282.
6. Kostrikin A.V., Spiridonov F.M., Komissarova L.N. et al. On the structure and dehydration of hydrous zirconia and hafnia xerogels // *Russ. J. Inorg. Chem.* -2010. -55, № 6. -P. 866–875.
7. Dzyazko Yu.S., Ponomaryova L.N., Volkovich Yu.M. et al. Ion-exchange resin modified with aggregated nanoparticles of zirconium hydrophosphate. Morphology and functional properties // *Microporous Mesoporous Mater.* -2014. -198. -P. 55–62.
8. Myerson A.S., Ginde R. *Handbook of Industrial Crystallization*. — Butterworth-Heinemann: Woburn, 2002. -P. 33–100.
9. Hermia J. Constant pressure blocking filtration laws — applications to power law non-newtonian fluids // *Trans. Inst. Chem. Eng.* -1982. -60, № 3. -P. 183–187.
10. Briao V.B., Tavares C.R.G. Pore blocking mechanism for the recovery of milk solids from dairy wastewater by ultrafiltration // *Braz. J. Chem. Eng.* -2012. -29, № 2. -P. 393–407.
11. Jaffrin M.Y., Ding L.H., Couvreur C., Khari P. Effect of ethanol on ultrafiltration of bovine albumin solutions with organic membranes // *J. Membr. Sci.* -1997. -124. -P. 233–241.
12. Kuo-Jen Hwang, Tsung-Ting Lin. Effect of morphology of polymeric membrane on the performance of cross-

flow microfiltration // *Ibid.* -2002. -199. -P. 41–52.

13. Kornienko L., Zmievskii Yu., Myronchuk V. Investigation of ultrafiltration of grain stillage // *Ukrainian Food J.* -2015. -4, № 1. -P. 131–138.
14. Kotsanopoulos K.V., Arvanitoyannis I.S. Membrane processing technology in the food industry: food processing, wastewater treatment, and effects on physical, microbiological, organoleptic, and nutritional properties of foods // *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* -2015. -55, № 9. -P. 1147–1175.

REFERENCES

1. Dzyazko Yu., Rozhdestveskaya L., Zmievskii Yu., Volkovich Yu., Sosenkin V., Nikolskaya N., Vasilyuk S., Myronchuk V., Belyakov V. Heterogeneous Membranes Modified with Nanoparticles of Inorganic Ion-Exchangers for Whey Demineralization. *Materials Today: Proceedings*. 2015. 2 (6): 3864.
2. Dzyazko Yu.S., Rozhdestvenskaya L.M., Zmievskii Yu.G., Vilenskii A.I., Myronchuk V.G., Kornienko L.V., Vasilyuk S.L., Tsyba N.N. Organic-inorganic materials containing nanoparticles of zirconium hydrophosphate for baromembrane separation. *Nanoscale Res. Lett.* 2015. 10: 64.
3. Shen X., Zhao Y., Feng X., Bi S., Ding W., Chen L. Improved antifouling properties of PVDF membranes modified with oppositely charged copolymer. *Biofouling*. 2013. 29 (3): 331.
4. Li Q., Imbrogno J., Belfort G., Wang Xiao-Lin. Making polymeric membranes antifouling via “grafting from” polymerization of zwitterions. *J. Appl. Polym. Sci.* 2015. 132 (21): DOI: 10.1002/app.41781.
5. Dzyazko Yu.S., Volkovich Yu.M., Sosenkin V.E., Nikolskaya N.F., Gomza Yu.P. Composite inorganic membranes containing nanoparticles of hydrated zirconium dioxide for electrodialytic separation. *Nanoscale Res. Lett.* 2014. 9 (1): 271.
6. Kostrikin A.V., Spiridonov F.M., Komissarova L.N., Lin'ko I.V., Kosenkova O.V., Zaitsev B.E. On the structure and dehydration of hydrous zirconia and hafnia xerogels. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2010. 55 (6): 866.
7. Dzyazko Yu.S., Ponomaryova L.N., Volkovich Yu.M., Trachevskii V.V., Palchik A.V. Ion-exchange resin modified with aggregated nanoparticles of zirconium hydrophosphate. Morphology and functional properties. *Microporous Mesoporous Mater.* 2014. 198: 55.
8. Myerson A.S., Ginde R. *Handbook of Industrial Crystallization*. (Butterworth-Heinemann: Woburn, 2002).
9. Hermia J. Constant pressure blocking filtration laws — applications to power law non-newtonian fluids.

- Trans. Inst. Chem. Eng.* 1982. **60** (3): 183.
10. Briao V.B., Tavares C.R.G. Pore blocking mechanism for the recovery of milk solids from dairy wastewater by ultrafiltration. *Braz. J. Chem. Eng.* 2012. **29** (2): 393.
 11. Jaffrin M.Y., Ding L.H., Couvreur C., Khari P. Effect of ethanol on ultrafiltration of bovine albumin solutions with organic membranes. *J. Membr. Sci.* 1997. **124**: 233.
 12. Kuo-Jen Hwang, Tsung-Ting Lin Effect of morphology of polymeric membrane on the performance of cross-flow microfiltration. *J. Membr. Sci.* 2002. **199**: 41.
 13. Kornienko L, Zmievskii Yu., Myronchuk V. Investigation of ultrafiltration of grain stillage. *Ukrainian Food J.* 2015. **4** (1): 131.
 14. Kotsanopoulos K.V., Arvanitoyannis I.S. Membrane processing technology in the food industry: food processing, wastewater treatment, and effects on physical, microbiological, organoleptic, and nutritional properties of foods. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 2015. **55** (9):1147.

Надійшла 30.03.2017

УДК 544.6.018.4: 621.357.9

О.Л.Берсірова, С.В.Бик, В.С.Кублановський*

**ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ СПЛАВІВ Ni-Re
З СУЛЬФАМАТНОГО ТА ЦИТРАТНОГО ЕЛЕКТРОЛІТІВ***Інститут загальної та неорганічної хімії ім.В.І.Вернадського НАН України,
просп. академіка Палладіна, 32–34, Київ, 03142, Україна*** e-mail: kublan@ukr.net*

Синтезовано та досліджено хімічний склад, морфологію і структуру поверхні поліметалічних покриттів нікель—реній, одержаних методом їх електрохімічного осадження з сульфаматного і цитратного електролітів. Встановлено основні закономірності впливу умов електролізу та механізму електрохімічного синтезу (індукований і класичний) сплавів нікель—реній на якісний та кількісний склад отриманих осадів.

Ключові слова: сплав нікель—реній, електроосадження, сульфаматний електроліт, цитратний електроліт, індукований механізм, корозійна стійкість.

ВСТУП. Електролітичні сплави металів групи феруму з ренієм є перспективними сучасними матеріалами, що мають широкий спектр цінних характеристик і областей застосування. Залежно від співвідношення металів у сплаві вони можуть бути використані як антикорозійні, тверді і зносостійкі покриття, магнітно-м'які матеріали для герметичних контактів, магнітних мікросенсорів, електрокаталітичні матеріали, у пристроях запису інформації [1–10].

Найбільш розповсюдженими серед сплавів ренію є тугоплавкі сплави з вольфрамом і молібденом. Широке застосування ренієвих сплавів ґрунтується на так званому “ренієвому ефекті”: наявність у сплаві ренію одночасно підвищує і міцність, і пластичність молібдену та вольфраму.

Велике значення мають і електролітичні покриття на основі цих сплавів, що, в свою чергу, дозволяє економити метали Re, W, Mo. Покриття сплавами ренію шляхом їх нанесення з різних електролітів дає можливість надати простим і дешевим конструкційним металам і сплавам високих експлуатаційних функціональних особливостей.

Електрохімічне осадження з водних розчинів є одним із найбільш простих на сьогоднішній день та перспективних методів отримання суцільних покриттів ренієвими сплавами.

Покриття сплавами нікель—реній використовують, якщо стабільність властивостей при високих температурах має важливе значення — в авіаційно-космічній та атомній промисловості, а також в області каталізу [11–15]. Електроосадження сплавів Re є досить складним процесом, а отримані покриття, як правило, неоднорідні та мають тенденцію легко відшаруватися від основи. Осадження ренію із Ni, Co та Fe каталізує осадження відповідних сплавів, що підвищує вихід за струмом.

Гальванічні сплави Ni-Re є одними з найбільш прийнятних матеріалів для заміни дорогих платини і паладію, що використовуються в електротехніці та електроніці, в електрохімічних пристроях, як електрокаталізатори виділення і окислення водню, окиснення етанолу [2–3, 13–15]. Розробка електрохімічного синтезу сплавів нікель—реній представляє інтерес як метод створення нанокристалічного матеріалу високої електрокаталітичної активності.

При спільному електроосадженні нікелю і ренію відбувається одночасне виділення водню, тому вплив умов електролізу на гідродинаміку, кількісний і якісний склад прикатодного шару має досить складний характер,

що, в кінцевому підсумку, позначається на морфології, структурі та властивостях одержуваних осадів електролітичних сплавів. Отже, змінюючи склад електроліту і параметри електролізу, можна отримати різні за складом, структурою і властивостями покриття сплавами [1, 2, 5–8, 16, 17].

Мета роботи — розробка керованого електрохімічного синтезу біфункціональних наноструктурованих сплавів нікель–реній як перспективних корозійностійких електрокаталітичних матеріалів.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. З метою осадження електролітичних сплавів з керованим вмістом ренію, мінімальним вмістом сторонніх домішок і зі стабільними експлуатаційними характеристиками було вирішено використовувати два типи водних електролітів — простий сульфаматний і комплексний цитратний. Електроліти на основі комплексних сполук мають впливати не тільки на склад сплаву, а й на мікроструктуру електролітичного покриття, і, в свою чергу, визначати, відповідно, і корозійні та електрокаталітичні властивості [18–22].

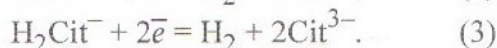
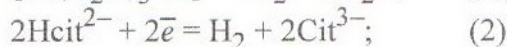
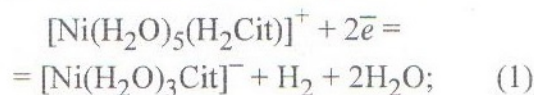
Електролітичні сплави нікель–реній отримували з наступних електролітів: 1 — сульфаматний електроліт нікелювання, за допомогою якого можна одержувати пластичні покриття нікелем великої товщини, для отримання сплаву нікель–реній у цей електроліт вводили перренат калію. Склад електроліту 1, г·л⁻¹: сульфамат нікелю — 300–400; хлорид нікелю — 12–15; борна кислота — 15–30; блискоутворюючі добавки — до 2; перренат калію — 1–20. Електроліт 2 — цитратний електроліт нікелювання, його склад, моль·л⁻¹: NiSO₄ — 0.1; KReO₄ — 0.001–0.02; Na₃C₆H₅O₇ — 0.2; Na₂SO₄ — 0.5.

Підкладкою для нанесення покриття була мідна фольга, анодами слугували платинові пластини. Покриття наносили при різних густинах струму (0.3–5.0 А·дм⁻²) і температурах (5–40 °С). Також варіювали концентрацію перренату калію у розчині електроліту від 0.001 до 0.02 моль·л⁻¹.

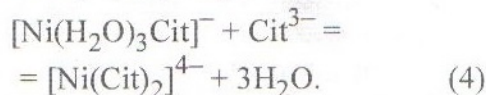
Використовували сучасні методи дослідження кінетики та механізму електрохімічних процесів: потенціостатичну та потенціодина-

мічну вольтамперометрію, імпедансну спектроскопію, рН-метрію. Для вивчення та аналізу складу і морфології одержуваних осадів нікель–ренієвих сплавів застосовували рентгено-флуоресцентну спектроскопію (РФС), методи скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) (скануючий електронний мікроскоп TESCAN VEGA) та системи дослідження хімічного складу INCA Energy EDX для визначення елементного складу (аналіз приповерхневого шару).

Запропоновано вірогідний механізм співосадження металів у сплав у комплексному цитратному електроліті. Представлені результати показують, що при інтенсивній катодній поляризації міді в електроліті, що містить нікелю сульфамат–калію перренат–лимонну кислоту, відбуваються наступні реакції:



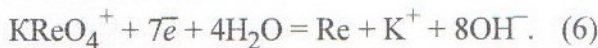
Підлучення приелектродного шару внаслідок реакцій (1)–(3) приводить до формування комплексу (1:2) за реакцією:



Формування стійкого (1:2) Ni-цитратного комплексу не може витримати високу концентрацію комплексу (1:1). Таким чином, після реакції (1) [NiCit]-комплекс дисоціює до Ni(II), який швидко переходить у металевий нікель:



У той же час через електростатичне відштовхування негативно заряджений іон цитрату залишає поверхню електрода і мігрує в бік від подвійного шару, де він може знову отримати протонування. Зниження концентрації перренат-іона відбувається паралельно з реакціями (1)–(5):



Утворення металевого ренію негайно збільшує швидкість реакції виділення водню, про-

те паралельне відновлення нікелю і результуюче відштовхування між негативно поляризованим електродом та іонами цитрату створює простір для додаткового адсорбування KReO_4 на поверхні електрода, що приводить до збільшення вмісту ренію в осаді.

Кількість ренію у сплаві можна контролювати за допомогою відносної концентрації основного компоненту розчину електроліту KReO_4 , pH розчину, температури і густини струму, що підводиться. Найбільший вміст ренію, що нами досягнуто — 95 % із цитратного електроліту та до 60 % із сульфаматного при виході за струмом 20–99 %. Було помічено сильний вплив концентрації перренату калію на вміст ренію в осаді, і оскільки розчинність останнього є низькою, вдалося одержати сплави із різним вмістом ренію, хоча навіть така низька концентрація ренію дозволяла отримувати покриття із ~99 % ренію, що пояснюється сильним зв'язуванням нікелю у цитратний комплекс. Спостерігалася провідна роль свіжоосадженого нікелю в каталізі осадження ренію, відповідно, і зростання виходу за струмом сплаву.

За низьких густин струму із сульфаматного електроліту отримано сплави нікель–реній із рівномірним розподілом ренію у сплаві по поверхні, а структура покриття характеризується тонкими тріщинами, які є рівномірними по всій площі (рис. 1, а).

Зростання густини струму до $3 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$ приводить до зниження виходу за струмом сплаву нікель–реній та вмісту у ньому металічного ренію, покриття має неоднорідності по розподілу вмісту металів у сплаві, відшарування та тріщинуватість (рис. 1, б). На ділянках поверхні із більш високим вмістом ренію відбувається інтенсивне виділення водню, оскільки реній зменшує перенапругу виділення водню, зростання густини струму полегшує розряд комплексів нікелю. Подальший ріст густини струму знижує концентрацію ренію у спла-

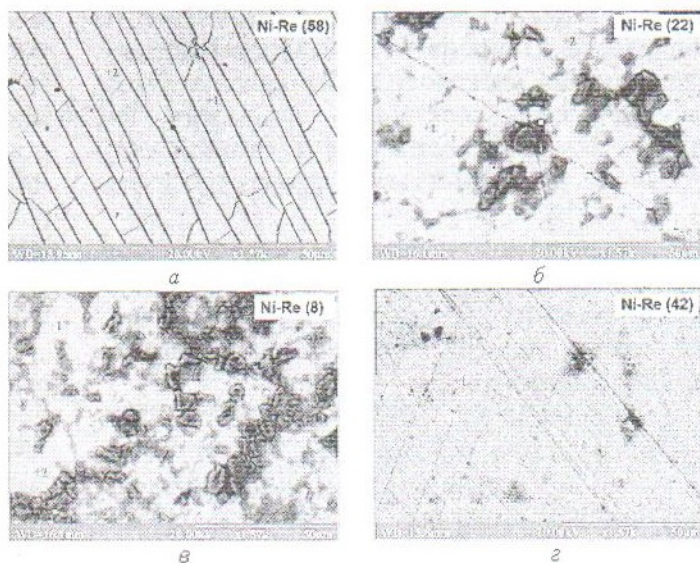


Рис. 1. Зображення (CEM) поверхні покриття Ni-Re, осажденного із сульфаматного електроліту 0.02 M KReO_4 за температури, $^{\circ}\text{C}$: 15 (а, б), 40 (з) та густини струму j , $\text{А} \cdot \text{дм}^{-2}$: 0.3 (а, з), 3.0 (б), 5.0 (в).

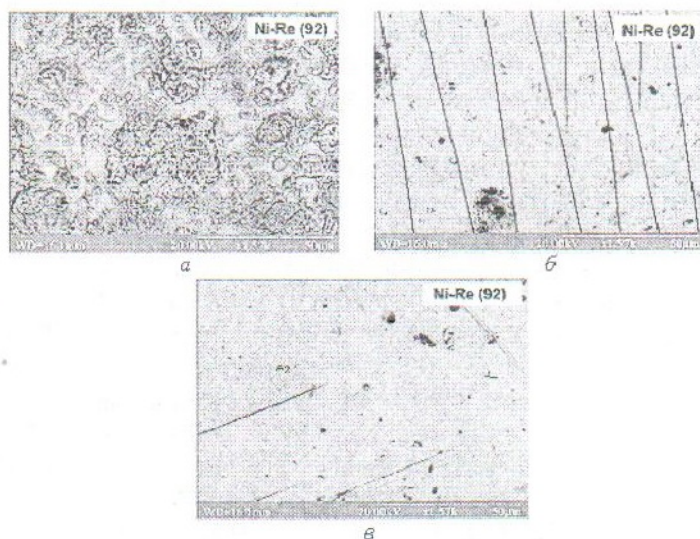


Рис. 2. Зображення (CEM) поверхні покриття Ni-Re, одержаного із цитратного електроліту 0.02 M KReO_4 за температури, $^{\circ}\text{C}$: 15 (а, б), 40 (в) та густини струму j , $\text{А} \cdot \text{дм}^{-2}$: 0.3 (а), 3.0 (б), 5.0 (б).

ві, кількість ділянок із дефектним розтріскуванням збільшується (рис. 1, в).

У цитратному електроліті при низьких густинах струму вміст ренію дуже високий, що пояснюється легкістю розряду ренію із перренат-іонів і сповільнений розряд нікелю з ци-

тратних комплексів. Покриття характеризується відсутністю тріщин, дрібнокристалічною структурою із розмірами кристалів 3–5 мкм, на поверхні з'являються ділянки із чистого ренію 99.6 % (світлі ділянки) (рис. 2, а).

Зниження концентрації перренату калію у розчині електроліту у два рази до 0.01 М різко зменшує вміст ренію у покритті, з електроліту виділяється лише нікель із незначним включенням ренію у покриття (світлі ділянки). Це свідчить про те, що у прикатодному просторі концентрація перренат-іонів настільки зменшується, що відбувається переважно розряд лише нікелю із цитратного комплексу (рис. 3).

Підвищення температури електроліту при електроосадженні сплаву із цитратного електроліту незначною мірою впливає на вміст ренію, але суттєво покращує рівномірність отриманого покриття за складом, у покритті зменшується кількість тріщин, а поверхня стає нанокристалічною (рис. 2, в).

Збільшення температури електроліту при електроосадженні сплаву із сульфаматного електроліту дещо знижує вміст ренію у сплаві (рис. 1, з), поверхня стає нанокристалічною, повністю зникають тріщини (у порівнянні із рис. 1, а).

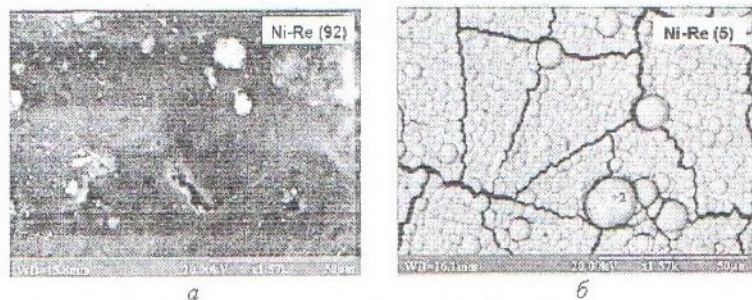


Рис. 3. Зображення (СЕМ) поверхні покриття Ni–Re, одержаного із цитратного електроліту 0.01 М KReO_4 за температури, °С: 15 (а), 40 (б) та густини струму j , $\text{А} \cdot \text{дм}^{-2}$: 0.3 (а), 3.0 (б).

Зростання густини струму приводить до утворення у цитратному розчині нанокристалічних осадів отримуваних сплавів, несуттєво впливає на вміст ренію у сплаві (рис. 2, б), але обумовлює появу більшої кількості тріщин у порівнянні з осадами, одержаними при вищих температурах і менших густинах струму.

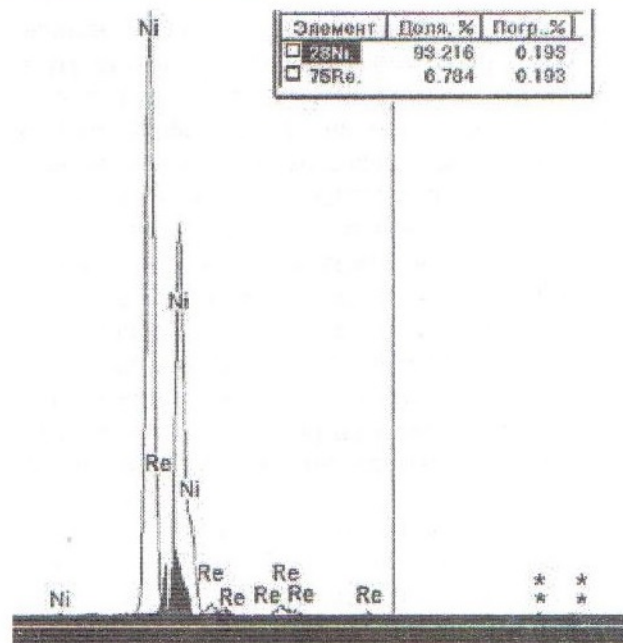


Рис. 4. РФС-спектри поверхні покриття Ni–Re, одержаного із цитратного електроліту: 0.01 М KReO_4 , $j = 3 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$, $t = 40^\circ \text{C}$.

Електроосадження з цитратного електроліту з низькою концентрацією перренату калію при підвищенні температури та густини струму дає змогу отримати унікальне покриття за структурою та складом: вміст ренію у сплаві різко падає, покриття має вигляд круглих сфер розміром 20–50 мкм (рис. 3, б).

Незначна відмінність у даних щодо вмісту ренію, отриманих методами енергодисперсійного аналізу та рентгенофлуоресцентної спектроскопії, пов'язана із тим, що РФС-спектри менш точні та охоплюють більшу площу поверхні, надаючи середнє значення (рис. 4).

Аналіз отриманих покриттів за різних умов осадження дозволяє зроби-

ти висновок про вплив параметрів електролізу на структуру сплаву та вміст ренію у ньому.

ВИСНОВКИ. Виявлено, що покриття Ni–Re, отримані з цитратного електроліту, характеризуються високими пластичністю та якістю адгезії до основи, а покриття з сульфаматного електроліту мають високу напруженість, що

приводить до їх відшаровування. Встановлено, що із цитратних електролітів можна отримувати покриття із високим вмістом ренію — до 95–99 %, в основному це забезпечується легкістю розряду перренат-аніонів та утрудненням розряду цитратних комплексів нікелю.

Для регулювання вмісту ренію у покриттях сплавом із нікелем, через низьку розчинність перренату калію, не можна використовувати зміну його концентрації, оскільки це вимагатиме дуже частого коригування електроліту. Щоб отримати сплави з меншим вмістом ренію, можна скористатися зменшенням концентрації цитрату натрію та підвищенням рН розчину.

Якісні нанокристалічні покриття сплавом із високим вмістом ренію можна одержати з цитратного електроліту при густині струму $j = 1\text{--}3 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$, $t = 30\text{--}60 \text{ }^\circ\text{C}$.

Сульфаматний електроліт дає змогу отримати покриття сплаву нікель–реній нанокристалічної структури лише при підвищених температурах (рис. 1, 2). Вміст ренію у сплаві є нижчим, ніж з цитратного електроліту, що пояснюється полегшенням розрядом іонів нікелю із сульфаматних комплексів, тому стає можливим впливати на вміст ренію у сплаві, змінюючи густину струму електроосадження.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ Ni–Re ИЗ СУЛЬФАМАТНОГО И ЦИТРАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТОВ

О.Л.Берсірова, С.В.Бик, В.С.Кублановский*

Институт общей и неорганической химии им.В.И.Вернадского НАН Украины, просп. академика Палладина, 32-34, Киев, 03142, Украина
* e-mail: kublan@ukr.net

Синтезированы и исследованы химический состав, морфология и структура поверхности полиметаллических покрытий никель–рений, полученных методом их электрохимического осаждения из сульфаматного и цитратного электролитов. Установлены основные закономерности влияния условий электролиза и механизма электрохимического синтеза (индуцированный и классический) сплавов никель–рений на качественный и количественный состав полученных осадков.

К л ю ч е в ы е с л о в а: сплав никель–рений,

электроосаждение, сульфаматный электролит, цитратный электролит, индуцированный механизм.

ELECTRODEPOSITION OF Ni–Re ALLOYS FROM SULFAMATE AND CITRATE ELECTROLYTES

O.L.Bersirova, S.V.Byk, V.S.Kublanovsky*

Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, 32-34 Akademik Palladin Avenue, Kyiv, 03142, Ukraine

* e-mail: kublan@ukr.net

Synthesized and studied the chemical composition, morphology and structure of the surface of nickel–rhenium polymetallic coatings produced by the electrochemical deposition of various electrolytes sulphamate and citrate. The main regularities of the influence of electrolysis conditions and mechanism of electrochemical synthesis (induced and classic) alloys, nickel–rhenium on the qualitative and quantitative composition of deposits.

K e y w o r d s: nickel–rhenium alloy, coating, electrodeposition, electrolyte sulfamate, citrate electrolyte, induced mechanism.

ЛІТЕРАТУРА

1. Eliaz N., Gileadi E. Induced codeposition of alloys of tungsten, molybdenum and rhenium with transition metals. *Modern Aspects of Electrochem.* -New York: Springer, 2008.
2. Naor A., Eliaz N., Gileadi E., Taylor S.R. Properties and Applications of Rhenium and Its Alloys // *The AMMTIAC Quarterly*. -2010. -5. -P. 11–15.
3. Zabinski P., Franczak A., Kowalik R. Electrocatalytically active Ni–Re binary alloys electrodeposited with superimposed magnetic field // *Archives of metallurgy and materials*. -2012. -57, № 2. -P. 495–501.
4. Lu G., Evans P., Zangari G. Electrocatalytic properties of Ni-based alloys toward hydrogen evolution reaction in acid media // *J. Electrochem. Soc.* -2003. -150, № 5. -P. 551–557.
5. Савицкий Е.М., Тылкина М.А., Поварова К.Б. Сплавы рения. -М.: Наука, 1965.
6. Shirong W. The electrodeposition and property study of Nickel–Rhenium Alloys: Diss M.S. -Harbin Institute of Technology, China, 1995.
7. Naor A., Eliaz N., Gileadi E. Electrodeposition of rhenium-nickel alloys from aqueous solutions // *J. Electrochim. Acta*. -2009. -54. -P. 6028–6035.
8. Naor A., Eliaz N., Gileadi E. Electrodeposition of Alloys of Rhenium with Iron-Group Metals from

Aqueous Solutio // J. Electrochem. Soc. -2010. -157. -P. 422–427.

9. Contu F., Taylor S. Further insight into the mechanism of Re–Ni electrodeposition from concentrated aqueous citrate baths // J. Electrochim. Acta. -2012. -70. -P. 34–41.
10. Berk O., Eliaz N., Gileadi E. The Initial Stages of Electrodeposition of Re–Ni Alloys // J. Electrochem. Soc. -2014. -161, № 5. -P. 219–226.
11. Berk O., Burstein L., Gladkikh A. et al. Characterization of Re–Ni Films after the Initial Stages of Electrodeposition // Ibid. -2016. -163, № 7. -P. 295–299.
12. Landolt D. Fundamental aspects of alloy plating // Plating and Surface Finishing. -2001. -88. -P. 70–76.
13. Shirong W. The electrodeposition and property study of nickel–rhenium alloys. A Thesis. -Harbin Institute of Technology, China, 2005.
14. Li X., Walsh F., Pletcher D. Nickel Based Electrocatalysts for Oxygen Evolution in High Current Density // Phys. Chem. Chem. Phys. -2011. -13, № 3. -P. 1162–1167.
15. Herraiz-Cardona I., Ortega E., Anton J., Perez-Herranz V. Assessment of the Roughness Factor Effect and the Intrinsic Catalytic Activity for Hydrogen Evolution Reaction on Ni-Based Electrodeposits // J. Hydrogen Energy. -2011. -36, № 16. -P. 9428–9438.
16. Kublanovsky V., Bersirova O., Dikuser A. et al. Electrodeposition and corrosion properties of nanocrystalline Fe–W alloys // Physicochemical Mechanics of Materials. -2008. -7. -P. 308–314.
17. Bersirova O., Cesiulis H., Donten M. et al. Corrosion and anodic behavior of electrodeposited Ni–Mo alloys // Ibid. -2004. -4. -P. 620–625.
18. Bersirova O., Kublanovsky V., Anufriev L., Emelyanov V. Electrodeposition of functional silver coatings from borate-phosphate-carbonate baths // Chemija. -2003. -14, № 1. -P. 16–21.
19. Bersirova O., Krylikowski A., Kublanovsky V. Deposition conditions and corrosion characteristics of galvanic silver coatings for microelectronics // Ochrona przed korozja. -2002. -11A. -P. 149–152.
20. Bersirova O., Kublanovsky V., Cesiulis H. Electrochemical Formation of Functional Silver Coatings: Nanostructural Peculiarities // ECS Transactions. -2013. -50. -P. 155–163.
21. Берсирова О., Кублановский В. Корреляция коррозионных свойств электроосажденных тонких покрытий поликристаллического серебра с неравномерностью их поверхности // Физико-химическая механика материалов. 2012. -2. -С. 71–76.
22. Берсирова О., Кублановский В. Кристаллическая шероховатость как характеристика морфологии поверхности электролитических покрытий серебром // Журн. прикл. химии. -2009. -82, № 11. -С. 1795–1799.

REFERENCES

1. Eliaz N., Gileadi E. Induced codeposition of alloys of tungsten, molybdenum and rhenium with transition metals. *Modern Aspects of Electrochem.* (New York: Springer, 2008).
2. Naor A., Eliaz N., Gileadi E., Taylor S.R. Properties and Applications of Rhenium and Its Alloys. *The AMMTIAC Quarterly*. 2010. 5: 11.
3. Zabinski P., Franczak A., Kowalik R. Electrocatalytically active Ni–Re binary alloys electrodeposited with superimposed magnetic field. *Archives of metallurgy and materials*. 2012. 57 (2): 495.
4. Lu G., Evans P., Zangari G. Electrocatalytic properties of Ni-based alloys toward hydrogen evolution reaction in acid media. *J. Electrochem. Soc.* 2003. 150 (5): 551.
5. Savitskii E.M., Tylkina M.A., Povarova K.B. *Rhenium alloys*. (Moscow: Science, 1965). [in Russian].
6. Shirong W. MS Thesis. (Harbin Institute of Technology, 1995).
7. Naor A., Eliaz N., Gileadi E. Electrodeposition of rhenium-nickel alloys from aqueous solutions. *J. Electrochim. Acta*. 2009. 54: 6028.
8. Naor A., Eliaz N., Gileadi E. Electrodeposition of Alloys of Rhenium with Iron-Group Metals from Aqueous Solutio. *J. Electrochem. Soc.* 2010. 157: 422.
9. Contu F., Taylor S.R. Further insight into the mechanism of Re–Ni electrodeposition from concentrated aqueous citrate baths. *J. Electrochim. Acta*. 2012. 70: 34.
10. Berk O., Eliaz N., Gileadi E. The Initial Stages of Electrodeposition of Re–Ni Alloys. *J. Electrochem. Soc.* 2014. 161 (5): 219.
11. Berk O., Burstein L., Gladkikh A., Eliaz N., Gileadi E. Characterization of Re–Ni Films after the Initial Stages of Electrodeposition. *J. Electrochem. Soc.* 2016. 163 (7): 295.
12. Landolt D. Fundamental aspects of alloy plating. *Plating and Surface Finishing*. 2001. 88: 70.
13. Shirong W. Ph. D. Thesis. (Harbin Institute of Technology, 2005).
14. Li X., Walsh F., Pletcher D. Nickel Based Electrocatalysts for Oxygen Evolution in High Current Density. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011. 13 (3): 1162.
15. Herraiz-Cardona I., Ortega E., Anton J., Perez-Herranz V. Assessment of the Roughness Factor Effect and the Intrinsic Catalytic Activity for Hydrogen Evolution Reaction on Ni-Based Electrodeposits. *J. Hydrogen Energy*. 2011. 36 (16): 9428.
16. Kublanovsky V., Bersirova O., Dikuser A., Bobanova Zh., Cesiulis H., Sinkeviciute Ju., Prosycevas I. Electrodeposition and corrosion properties of nanocrystalline Fe–W alloys. *Physicochemical Mechanics of Materials*. 2008. 7: 308.

17. Bersirova O., Cesiulis H., Donten M., Krylikowski A., Stojek Z., Baltrunas G. Corrosion and anodic behavior of electrodeposited Ni-Mo alloys. *Physicochemical Mechanics of Materials*. 2004. **4**: 620.
18. Bersirova O., Kublanovsky V., Anufriev L., Emel'yanov V. Electrodeposition of functional silver coatings from borate-phosphate-carbonate baths. *Chemija*. 2003. **4**: 16.
19. Bersirova O., Krylikowski A., Kublanovsky V. Deposition conditions and corrosion characteristics of galvanic silver coatings for microelectronics. *Ochrona przed korozja*. 2002. **11A**: 149.
20. Bersirova O., Kublanovsky V., Cesiulis H. Electrochemical Formation of Functional Silver Coatings: Nanostructural Peculiarities. *ECS Transactions*. 2013. **50**: 155.
21. Bersirova O., Kublanovsky V. Correlation of corrosion properties of electrodeposited polycrystalline silver thin coatings and surfaces uniform at the nanoscale. *Materials Science (Physicochemical Mechanics of Materials)*. 2012. **48** (2): 197.
22. Bersirova O., Kublanovskii V. Crystalline Roughness as a Morphological Characteristic of the Surface of Electroplated Silver Coatings. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2009. **82** (11): 1944.

Надійшла 27.01.2017

УДК 544.643

А.В.Кравченко, Е.Д.Першина*

**ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ МИКРОСТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА
СМЕСИ ПОРОШКОВОЕ ЖЕЛЕЗО–ГРАФИТ–АЛЮМОСИЛИКАТ***Межведомственное отделение электрохимической энергетики НАН Украины,
просп. академика Вернадского, 38а, Киев, 03680, Украина*** e-mail: katherinepersn@gmail.com*

Исследовано взаимовлияние вермикулита и порошкового железа в саморазогревающихся химических смесях, содержащих графит и смесь оксидов железа. Термохимические характеристики и микроструктурные изменения исследованных объектов показали, что железо и его метастабильные соединения регулируют реализацию окислительной экзотермической реакции в результате осуществления следующих превращений: $\text{Fe} \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$, а алюмосиликат выполняет две функции: является термоизолятором и пространственно ограничивает зоны тепловыделения за счет структурно-морфологического подобия с вюститом. Кинетическими исследованиями установлено, что диффузия металлического железа через слой нестехиометричных оксидов FeO — лимитирующий фактор экзотермической реакции, скорость затухания которой зависит от толщины пленок нестехиометричных оксидов $\text{Fe}_{0.84}\text{O} - \text{Fe}_{0.95}\text{O}$. Рассчитана критическая толщина пленки полной остановки реакции, она составляет 50 мкм.

Ключевые слова: экзотермическая реакция, железо, нестехиометричные оксиды, диффузия, микроструктурно-морфологическое подобие.

ВВЕДЕНИЕ. Современное развитие энергетики ставит задачи создания эффективных и недорогих систем преобразования энергии, в частности саморазогревающихся композиционных материалов на основе матрицы из природных алюмосиликатов [1–4], которые обладают высоким удельным тепловым сопротивлением, что ограничивает их применение в элементах для резистивного нагрева [3–7]. Устраняется этот недостаток введением в алюмосиликатную матрицу добавок на основе стальных и углеродных волокон, стальной стружки и графита или углеродных частиц, с добавками щелочного шлака в качестве связующего [7–12]. Эффективность работы таких систем определяется порогом перколяции, обеспечивающей непрерывный контакт компонентов системы в матрице [12–15]. Одним из приемов, позволяющих достичь низких перколяционных порогов, является использование вермикулита в качестве алюмосиликатной матрицы.

Вермикулитом считают слюду с крайней

степенью гидратации, в кристаллической решетке которой ионы щелочных металлов замещаются водой, он является продуктом низкотемпературных гидротермальных процессов при выветривании магнезиально-железистых слюд. Процесс гидратации первичных слюд при переходе в вермикулит заключается в замене ионов калия молекулами воды, в слой которых втягиваются обменные ионы двухвалентных металлов (чаще всего Mg^{2+}) [6, 16]. Между пакетами образуется гидратный слой, состоящий из гидратированных ионов металлов и молекул воды в свободном состоянии. Получены доказательства того, что вещество в межслоевом пространстве вермикулита имеет упорядоченное строение [6]. Молекулы воды и катионы в межслоевом пространстве занимают определенное положение. Вермикулитизация в большинстве случаев не доходит до конца, и образуются гидрослюды либо определенный тип расположения слоев вермикулита и гидратированных слюд. Такая структу-

ра формирует необходимые свойства минерала, позволяющие использовать его в качестве основы для саморазогревающихся смесей [12–15].

Цель настоящего исследования — изучение взаимовлияния вермикулита и порошкового железа в саморазогревающихся химических смесях, содержащих графит и смесь оксидов железа на основе их микроструктурных и термохимических характеристик.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Для изготовления саморазогревающейся смеси использовали следующие материалы: вспученный вермикулит Каменноугольного месторождения, состава, % мас.: SiO_2 — 43.0 ± 5 ; MgO — 21.0 ± 3 ; Al_2O_3 — 15.0 ± 2.5 ; Fe_2O_3 — 7.4 ± 5 ; K_2O — 6.8 ± 4.5 ; H_2O — 8.2 ± 3.5 ; TiO_2 — 1.5 ± 0.02 ; Cr_2O_3 — 0.3 ± 0.02 ; MnO — 0.2 ± 0.03 ; CaO — 0.9 ± 0.05 ; FeO — 0.8 ± 0.2 ; Na_2O — 0.3 ± 0.08 ; Cl^- — 0.2 ± 0.05 ; S — 0.07 ± 0.0003 . Теплопроводность вермикулита — $0.05 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$. Порошок железный марки ПЖР 3.200.28-30 с размером частиц менее 0.045 мм , с насыпной плотностью от $2.7 \pm 0.2 \text{ г/см}^3$. Массовая доля примесей в порошковом железе, %: C — 0.05 ; Si — 0.08 ; Mn — 0.20 ; S — 0.02 ; P — 0.02 ; O — 0.5 . Активированный уголь БАУ-А, кристаллический хлорид натрия (ч.д.а).

Исходные ингредиенты смешивали в массовом соотношении 50:20:20:10 % в сухих герметичных боксах в атмосфере аргона (Universal 2440/750), с последующей упаковкой в герметичные пакеты.

Микротекстуру образцов исследовали на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения Mira 3 FESEM Tescan USA Inc на катоде с полевой эмиссией типа Шоттки и автоматическим измерением на изображении. Аналитический режим сканирующего микроскопа применяли для определения связи микроструктуры с локальными термическими реакциями с участием компонентов смеси.

Термический анализ исходного вермикулита и саморазогревающейся смеси проводили на дериватографе q-1500 D (Paulik–Erdey) в режиме линейного нагрева со скоростью $10 \text{ град}\cdot\text{мин}^{-1}$, в атмосфере воздуха, в интервале температур 20–1000 °C. Исходная навеска образца составляла 300 мг, чувствительность весов (ТГ) — 1 мг/дел. Тигель — открытый корундо-

вый. Содержание компонента рассчитывали исходя из потери массы пробы во времени. Общее время нагрева — 65 мин.

Дифрактограммы образцов регистрировали на дифрактометре ДРОН-УМ1 в излучении $\text{CoK}\alpha$ с графитовым монохроматором в отраженном пучке в интервале углов дифракции 2 θ 3–95 и 10–80 град для исходного и нагретого в печи дериватографа до 1000 °C соответственно.

Кинетику экзотермической реакции определяли с использованием пирометра TROTSC TP7 с диапазоном измерения: от –50 до +1000 °C. Точность измерения $\pm 2.5 \text{ °C}$ от –50 до +20 °C; 1.0 % от показаний при +21 — +300 °C; 1.5 % — при +301 — +1000 °C. Шаг измерения 0.1 °C, время отклика <150 мс.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Известно, что практически все термические эффекты в вермикулите связаны с выделением воды и находятся в интервале температур до 200 °C. Содержание адсорбционной воды составляет 4, а межпакетной — до 1 % мас. На кривой ДТГ наблюдается эффект при 800–900 °C, обусловленный потерей кристаллизационной воды, входящей в стехиометрических количествах в молекулярную структуру минерала. Эффекты при 710–780 и 810–840 °C присущи всем слоистым материалам, включая вермикулит, и относятся к реакциям дегидроксилирования; после 900 °C происходит стадийное разрушение обезвоженной структуры минерала [16].

Термограмма исследуемой смеси (рис. 1) отличается от термограммы вермикулита, в частности, нет сильно выраженных термических эффектов в температурной области до 460 °C (рис. 1, табл. 1), что позволяет предположить отсутствие кристаллизационной воды в структуре вспученного вермикулита. Незначительное увеличение массы при температуре до 200 °C (табл. 1) может быть связано с образованием поверхностных комплексов кислорода и воды на активированном угле, а наличие плато до 460 °C, вероятно, обусловлено насыщением активированного угля кислородом и химическим взаимодействием с адсорбированной водой. В результате на поверхности активированного угля происходит эндотермическое образование

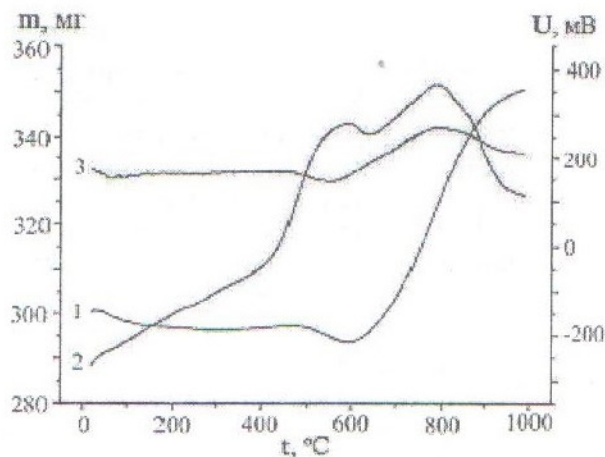


Рис. 1. Термограмма саморазогревающейся смеси на воздухе: 1 — ТГ; 2 — ДТА; 3 — ДТГ-кривая.

Таблица 1

Кинетические параметры термогравиметрического анализа саморазогревающейся смеси на воздухе

$t, ^\circ\text{C}$	$\alpha, \%$	$\dot{V}, \text{мг/мин}$
19–25	0.20	0.18
25–200	1.22	0.19
200–460	0	0
460–593	12.13	0.31
593–987	19.40	1.41

Примечания. α — степень превращения образца; $\dot{V}$ — скорость изменения массы образца; остаточная масса образца при прогреве до 987°C — 350.54 мг.

обратимых поверхностных комплексов кислорода с поверхностью угля [17–19]. В соответствии с данными авторов работы [20] этот процесс может наблюдаться в температурном интервале до 475°C . Наличие паров воды до 200°C инициирует восстановительные реакции и образование поверхностных комплексов с водородом. Появление таких комплексов ингибирует реакции окисления активированного угля [17, 19, 20–23], что и определяет стабильность термического поведения исследуемой системы в широком температурном диапазоне и исчезновение эффектов, связанных с адсорбционной водой.

Незначительные термические эффекты при 50 – 100°C также могут быть вызваны образо-

ванием вюститно-магнетитовых окатышей, которые восстанавливаются при 50 – 200°C с маленькой скоростью [24, 25]. Отсутствие эффектов в диапазоне 200 – 460°C , возможно, связано с реакциями диспропорционирования вюстита и магнетита, которые носят обратимый характер и приводят к образованию конгломератов. В соответствии с данными авторов [26] с повышением температуры такие конгломераты содержат 26.4 % FeO и имеют степень восстановления в два раза ниже, чем Fe_2O_3 . Дальнейшее увеличение массы образца обусловлено началом образования магнетита с последующим переходом его в гематит. Об этом свидетельствуют две экзотермические реакции в области 580°C (первая) и 790°C (вторая), которые происходят с участием соединений железа с различной степенью окисления [25]. Присутствие Fe^{2+} на поверхности частиц порошкового железа подтверждается данными микронзондового анализа поверхности частиц железа в исследуемой смеси (табл. 2).

Результаты термогравиметрического и микронзондового анализа позволили предположить стадийность окисления порошкового железа. Первая стадия связана с образованием пленки вюстита на поверхности частицы железа: $\text{Fe} \rightarrow \text{FeO}$ при контакте с кислородом воздуха. На второй стадии наблюдается частичное окисление вюстита до магнетита с образованием смеси оксидов на поверхности частицы железа $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3)$.

Рентгенофазовый анализ исходной смеси (рис. 2, а) подтвердил выдвинутое предполо-

Таблица 2

Состав исходной смеси и после длительного контакта с воздухом по данным микронзондового анализа

Элемент	Концентрация, %		Погрешность, %		Валентность	
	до	после	до	после	до	после
Mg	26.86	0.12	5.71	29.55	2	2
Al	9.35	0.02	8.78	82.88	3	3
Si	13.23	0.06	3.30	10.51	4	4
Fe	50.55	99.8	4.21	3.62	2	2

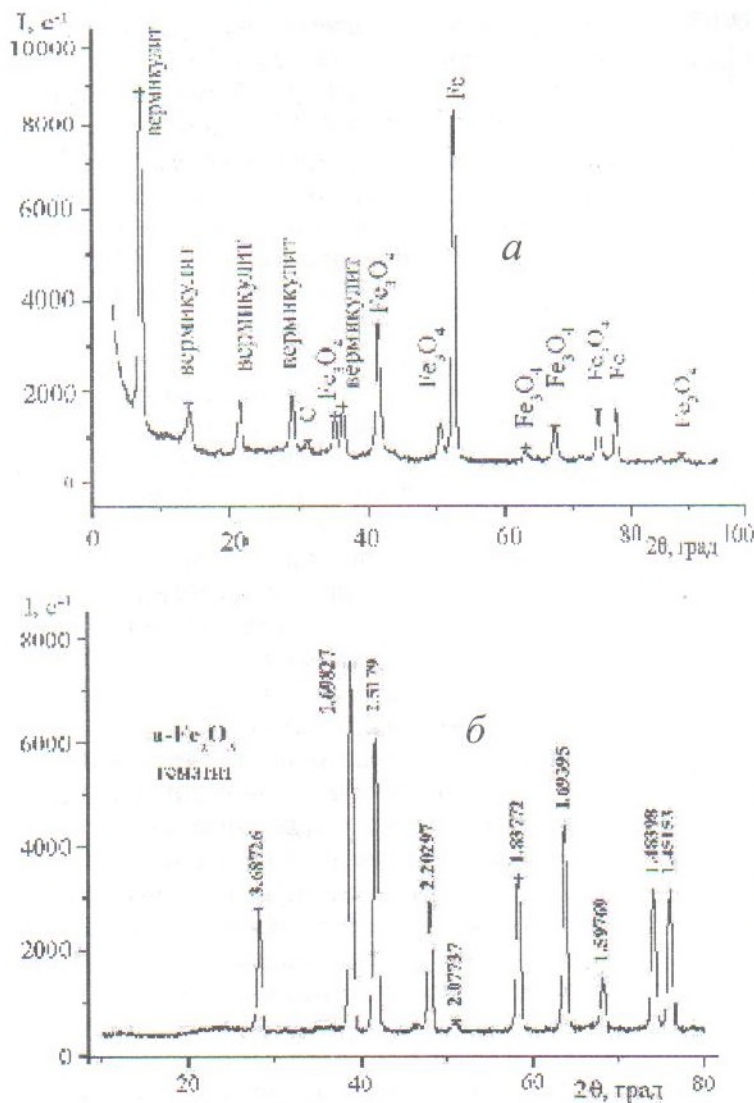


Рис. 2. Дифрактограммы исходного образца смеси (а) и образца после нагрева в печи дериватографа до 1000 °С (б).

жение. Для исходного образца фазовый состав смеси порошковое железо–графит–вермикулит: Fe (№ карточки JCPDS 87–721), Fe₃O₄ (88–315), вермикулит (77–22), С ($d=3.32 \text{ \AA}$); после ДТА: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ гематит (79–1741). На дифрактограмме отчетливо видны пики чистого железа рядом с пиками смеси оксидов Fe₃O₄ (FeO-Fe₂O₃), графита и смеси оксидов железа в окружении вермикулита. После нагревания на воздухе в образце обнаруживается только фаза $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – гематита (рис. 2, б).

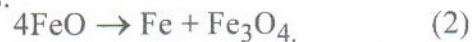
Многочисленными исследованиями дока-

зано [24–26], что образование гематита на воздухе происходит через фазу магнетита. Диффузия кислорода в пленку магнетита приводит к ее рекристаллизации, в результате которой образуется $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – гематит. Однако в работах [27–29] отмечается, что скорость реакции окисления лимитируется диффузией ионов железа через пористую оксидную пленку. Таким образом, можно предположить, что регулятором переноса окислителя в объем оксидной пленки будут ионы Fe²⁺.

Микроанализ поверхности смеси до контакта с воздухом и после длительного окисления на воздухе (7 сут) показал существенные различия не только в форме и размере конгломератов, но и в изменении содержания соединений Fe²⁺ (рис. 3, а, табл. 2), что указывает на присутствие вюстита. Вюстит имеет нестехиометрическое строение с областью гомогенности от Fe_{0.84}O до Fe_{0.95}O и кристаллическую решетку по типу NaCl в диапазоне температур 25–1424 °С [27]. При длительном нахождении на воздухе смеси, содержащей Fe₃O₄, FeO, вермикулит и графит, возможна реализация частичного восстановления магнетита до вюстита:



которое, в соответствии с исследованиями [27], приводит к исчезновению зернистых структур и появлению слоистых, характерных для вюстита (рис. 3, б). Данное предположение подтверждается результатами микроанализа поверхности (табл. 2). Вюстит является термодинамически нестабильным соединением при температурах ниже 575 °С [27], поэтому имеет тенденцию к реакциям диспропорционирования с образованием металлического железа и смеси оксидов:



В присутствии ионов Cl[–] и воды продукты такой реакции склонны к реакциям гидролиза с образованием FeO(OH) и Fe₂O₃ [28].

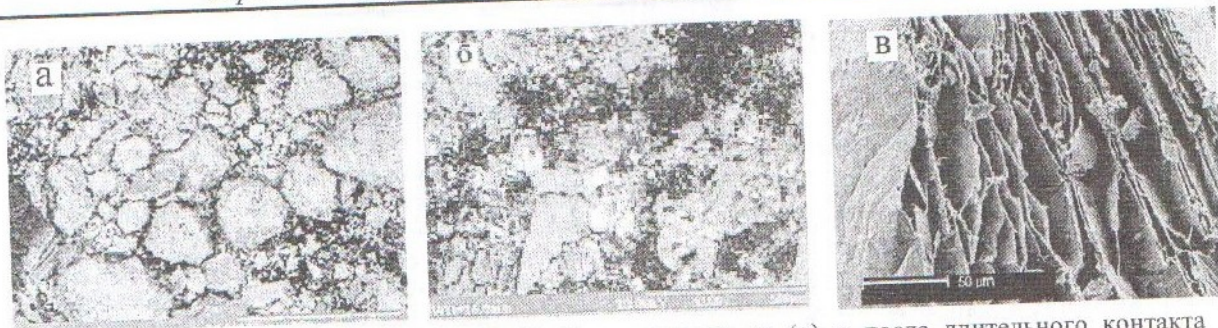
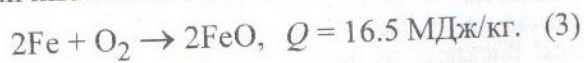


Рис. 3. Микрофотографии смеси Fe-Fe₂O₃-C-вермикулит до (а) и после длительного контакта с воздухом (б), вспученного вермикулита (в).

До контакта с кислородом воздуха в смеси наблюдается преобладание конгломератов размером 20–100 мкм с гладко-зернистой поверхностью, характерной для магнетитовых окатышей с высоким содержанием вюститита [27–30] (размер зерна 0.1–1 мкм). Среди гладко-зернистых конгломератов обнаруживаются в незначительном количестве (до 2 % от общего числа) слоистые структуры (рис. 3, а), которые по своей форме и расстоянию между слоями подобны структуре вспученного вермикулита. Согласно микроанализу в исследованных образцах 50.55 % соединений Fe²⁺.

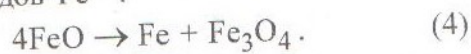
Наличие вспученного вермикулита (рис. 3, в) усиливает тенденцию к образованию слоистых структур, повторяющих структуру вермикулита (б). Морфологическое подобие поверхности вюститита и вермикулита приводит к формированию в смеси устойчивых зон, имеющих структуру вспученного вермикулита, но отвечающих составу вюститита (табл. 2).

Таким образом, в присутствии вермикулита при температурах до 100 °С и окислении порошкового железа кислородом воздуха образуются пористые слои, которые обычно характеризуют образование пленок Fe₃O₄ [24]. При дальнейшем контакте с воздухом образуются плотные слои, характерные для вюститита [27, 29]. Слоистая матрица пространственно локализует диффузию катионов железа и кислорода через плотный слой вюститита, и реакция ограничивается зоной полости вермикулита:



Мелкие пористые окатыши свидетельствуют об уменьшении исходных размеров частиц железа и вторичном образовании магнети-

та в результате реакции диспропорционирования оксидов Fe²⁺:



Тепловой эффект реакции (3) зависит от массы кислорода. Следовательно, концентрация газообразного окислителя на поверхности будет определять скорость протекания этой реакции и в условиях избытка кислорода даст значительное повышение температуры смеси (рис. 4). Образование вюститита и его диспропорционирование (реакция (4)) будет зависеть от скорости диффузии металлического железа через слой вюститита и должно привести к незначительному снижению температуры и падению скорости реакции, обусловленных снижением скорости диффузии через объем пленки вюститита. Возрастание толщины пленки вюститита приводит к затуханию реакции.

Кинетическая зависимость изменения тепловыделения в системе Fe-Fe₂O₃-C-вермикулит имеет 3 области (рис. 4): начальную (резкое повышение температуры в течение 75 мин); среднюю стационарную (незначительные колебания температуры относительно среднего зна-

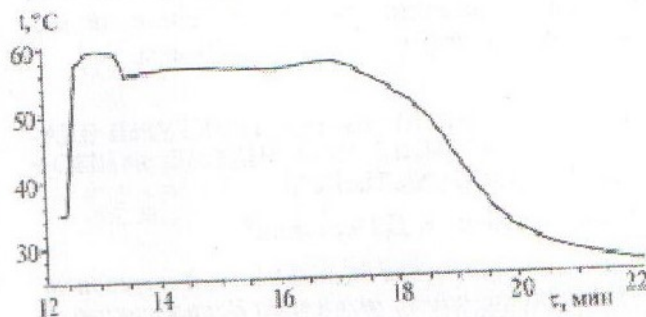


Рис. 4. Кинетика изменения тепловыделения в системе Fe-Fe₂O₃-C-вермикулит.

чения продолжительностью 210 мин) и затухающую (монотонное уменьшение температуры в течение 300 мин).

Экспериментально обнаруженные кинетические закономерности подтверждают стадийность экзотермической реакции с участием железа и его оксидов. Длительное стационарное состояние характеризует наличие диффузионных ограничений в зоне присутствия нестехиометрических оксидов $\text{Fe}_{0.84}\text{O}$ – $\text{Fe}_{0.95}\text{O}$. Сравнительным анализом времени затухания реакции и структурных изменений компонентов смеси установлено, что остановка реакции происходит при формировании слоистой структуры вюстита, соответствующей по размерам полости вермикулита, и составляет 50 мкм (рис. 3, б, в, рис. 4).

ВЫВОДЫ. Установлено, что низкотемпературная реакция образования нестехиометрических оксидов Fe^{2+} является регулятором тепловыделения в процессе саморазогрева смеси Fe – Fe_2O_3 – C –вермикулит. Наличие вермикулита в массовом соотношении 50 % формирует слоистые структуры из смешанных оксидов железа в слоях вермикулита. Показано, что слоистая матрица ограничивает диффузию катионов железа и кислорода через слой вюстита и приводит к локализации реакционного пространства зоной единичной полости вермикулита. Экзотермическая реакция имеет три стадии — начальную, стационарную и стадию затухания. Начальная регулируется концентрацией кислорода, стационарная — способностью FeO к реакциям диспропорционирования в присутствии металлического железа, стадия затухания зависит от толщины оксидной пленки, которая ограничивается элементарной полостью вермикулита и составляет 50 мкм.

ТЕРМОХІМІЧНІ ТА МІКРОСТРУКТУРНІ ВЛАСТИВОСТІ СУМІШІ ПОРОШКОВЕ ЗАЛІЗО–ГРАФІТ–АЛЮМОСИЛКАТ

О.В.Кравченко, К.Д.Першина*

Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики
НАН України, просп. академіка Вернадського,
38а, Київ, 03680, Україна

* e-mail: katherinepersn@gmail.com

Досліджено взаємовплив вермикуліту та порошкового заліза в саморозігріваючихся хімічних сумішах, що містять графіт і суміш оксидів заліза. Термохімічні характеристики і мікроструктурні зміни об'єктів показали, що залізо і його метастабільні сполуки регулюють реалізацію окислювальної екзотермічної реакції у разі здійснення перетворень: $\text{Fe} \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3)$, а вермикуліт виконує дві функції: є термоізолятором і просторово обмежує зони тепловиділення за рахунок структурно-морфологічної подібності з вюститом. Кінетичними дослідженнями встановлено, що дифузія металевого заліза через шар нестехіометричних оксидів FeO є лімітуючим фактором екзотермічної реакції, і швидкість загасання цієї реакції залежить від товщини плівок нестехіометричних оксидів $\text{Fe}_{0.84}\text{O}$ – $\text{Fe}_{0.95}\text{O}$. Розраховано критичну товщину плівки повної зупинки реакції, яка становить 50 мкм.

К л ю ч о в і с л о в а: екзотермічна реакція, залізо, нестехіометричні оксиди, дифузія, мікроструктурно-морфологічна подібність.

THERMOCHEMICAL AND MICROSTRUCTURAL PROPERTIES OF THE POWDERED IRON–GRAPHITE–ALUMOSILICATE MIXTURE

A.V.Kravchenko, K.D.Pershina*

Inter-Agency Department of Electrochemical
Energy Systems National Academy of Sciences
of Ukraine, 38a Vernadsky Avenue,
Kiev, 03680, Ukraine

e-mail: katherinepersn@gmail.com

The interaction between vermiculite and iron powder in the self-heating chemical mixtures containing graphite and a mixture of iron oxides was studied. The thermochemical properties and microstructural changes of the investigated objects have shown that iron and metastable compounds regulate the implementation of oxidative exothermic reaction by such way: $\text{Fe} \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3)$; and vermiculite has two functions: it is a thermal insulator; space limits heat zones due to structural and morphological similarity with wustite. Kinetic studies revealed that the diffusion of metallic iron through a layer of non-stoichiometric oxide FeO is a limiting factor of the exothermic reaction and the attenuation rate of the reaction depends on the thickness of the non-stoichiometric $\text{Fe}_{0.84}\text{O}$ – $\text{Fe}_{0.95}\text{O}$ films. The critical thickness of the oxide film to a complete the stop of the reaction was calculated. It is 50 microns.

K e y w o r d s: exothermic reaction, iron, non-stoi-

chiometric oxides, microstructural and morphological similarity.

ЛИТЕРАТУРА

1. Vedyagin A.A., Volodin A.M., Stoyanovskii V.O. et al. Stabilization of active sites in alloyed Pd-Rh catalysts on γ - Al_2O_3 support // *Catal. Today*. -2014. -**238**. -P. 80–86.
2. Mujeebu M.A., Abdullah M.Z., Bakar M.Z. et al. Applications of porous media combustion technology // *Appl. Energy*. -2009. -**86**. -P. 1365–1375.
3. Oliveira A.A.M., Kaviani M. Nonequilibrium in the transport of heat and reactants in combustion in porous media // *Progress in Energy and Combustion Science*. -2001. -**27**. -P. 523–545.
4. Beziat A., Dardaine M., Gabis V. Effect of compaction pressure and water content on the thermal conductivity of some natural clays // *Clays and Clay Minerals*. -1988. -**36**, № 5. -P. 462–466.
5. Lefevre G., Duc M., Lepout P. et al. Hydration of α -alumina in water and its effects on surface reactivity // *Langmuir*. -2002. -**18**. -P. 7530–7537.
6. Котельников Д.Д., Конюхов А.И. Глинистые минералы осадочных пород. -М.: Недра, 1986.
7. Yetter R.A., Risha G.A., Son S.F. Metal particle combustion and nanotechnology // *Proceed. Combustion Institute*. -2009. -P. 1819–1838.
8. Tritt T.M., Subramanian M.A. Thermoelectric Materials, Phenomena, and Applications: A Bird's Eye View // *Mrs bulletin*. -2006. -**31**. -P. 188–229.
9. Raleigh G., Rivard R., Fabus S. Air-activated chemical warming devices: Effects of oxygen and pressure // *UHM*. -2005. -**32**, № 6. -P. 445–449.
10. Wigmans T. Industrial aspects of production and use of activated carbons // *Carbon*. -1989. -**27**, № 1. -P. 13–22.
11. Mazyck D.W., Cannon F.S. Overcoming calcium catalysis during the thermal reactivation of granular activated carbon. Part II. Variation of steam-curing reactivation parameters // *Ibid*. -2002. -**40**. -P. 241–252.
12. Chung D.D.L. Composite Materials: Science and Applications. -Buffalo: Springer, 2010.
13. Shenogina N., Shenogin S., Xue L., Koblinski P. On the lack of thermal percolation in carbon nanotube composites // *App. Phys. Lett.* -2005. -**87**. -P. 133106-1–133106-3.
14. Obori M., Nita S., Miura A., Shiomi J. Onsite synthesis of thermally percolated nanocomposite for thermal interface material // *J. Appl. Phys.* -2016. -**119**. -P. 055103-1–055103-6.
15. Sahimi M. Application of Percolation Theory. -London: Taylor & Francis, 2009.
16. Василовская Н.Г., Енджиевская И.Г., Слакова О.В., Баранова Г.П. Теоретические аспекты процесса

- вспучивания вермикулита Татарского месторождения // *J. Siberian Federal University. Engineering & Technologies*. -2012. -**3**. -С. 294–300.
17. Walker P.L., Rusinko F., Austin L.G. Gas reactions of carbon // *Advan. Catal.* -1959. -**11**. -P. 133–221.
 18. Smith W.R., Polley M.H. The oxidation of graphitized carbon black // *J. Phys. Chem.* -1956. -**60**, № 5. -P. 689–691.
 19. Laine N.R., Vastola F.J., Walker P.L. Importance of active surface area in carbon-oxygen reaction // *Ibid*. -1963. -**67**. -P. 2030–2034.
 20. Puri B.R. Surface Complexes on Carbon in Chemistry and Physics of Carbon. -New York: Dekker, 1970. -Vol. 6.
 21. Lussier M.G., Zhang Z., Miller D.J. Characterizing rate inhibition in steam/hydrogen gasification via analysis of adsorbed hydrogen // *Carbon*. -1998. -**36**, № 9. -P. 1361–1369.
 22. Menendez J.A., Phillips J., Xia B., Radovic L.R. On the modification and characterization of chemical surface properties of activated carbon: In the search of carbons with stable basic properties // *Langmuir*. -1996. -**12**, № 18. -P. 4404–4410.
 23. Bansal R.C., Vastola F.J., Walker P.L. Influence of hydrogen chemisorption on the subsequent chemisorption of oxygen on activated graphon // *Carbon*. -1974. -**12**. -P. 355–357.
 24. Rabiei A., Mumm D.R., Hutchinson J.W. et al. Microstructure, deformation and cracking characteristics of thermal spray ferrous coatings // *Materials Science Eng.* -1999. -**A269**. -P. 152–165.
 25. Schmidt E.R., Vermaas F.H.S. Differential thermal analysis and cell dimensions of some natural magnetites // *Amer. Mineralogist*. -1955. -**40**. -P. 422–440.
 26. Кофстад П. Высокотемпературное окисление металлов. -М.: Мир, 1969.
 27. Smeltzer W.W. The kinetics of wustite scale formation on iron // *Acta Metallurgica*. -1960. -**8**. -P. 377–383.
 28. Greenwood N.N., Earnshaw A. Chemistry of the Elements (2nd ed.). -Oxford: Butterworth-Heinemann, 1997.
 29. Noh J., Osman I., Aziz S.G. et al. Magnetite Fe_3O_4 (111) Surfaces: Impact of Defects on Structure, Stability, and Electronic Properties // *Chem. Materials*. -2015. -**27**, № 17. -P. 5856–5867.
 30. Corkovic S., Pyzalla A.R. In-situ stress analyses during high temperature oxidation of mild steel and grey cast iron // *Materials and Corrosion*. -2004. -**55**, № 5. -P. 341–348.

REFERENCES

1. Vedyagin A.A., Volodin A.M., Stoyanovskii V.O., Kenzhin R.M., Slavinskaya E.M., Mishakov I.V., Plyusnin P.E., Shubin Y.V. Stabilization of active

- sites in alloyed Pd–Rh catalysts on γ -Al₂O₃ support. *Catalysis Today*. 2014. **238**: 80.
2. Mujeebu M.A., Abdullah M.Z., Bakar M.Z., Mohamad A.A., Abdullah M.K. Applications of porous media combustion technology. *Appl. Energy*. 2009. **86**: 1365.
3. Oliveira A.A.M., Kaviany M. Nonequilibrium in the transport of heat and reactants in combustion in porous media. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2001. **27**: 523.
4. Beziat A., Dardaine M., Gabis V. Effect of compaction pressure and water content on the thermal conductivity of some natural clays. *Clays and Clay Minerals*. 1988. **36** (5): 462.
5. Lefevre G., Duc M., Lepeut P., Caplain R., Fedoroff M. Hydration of γ -alumina in water and its effects on surface reactivity. *Langmuir*. 2002. **18**: 7530.
6. Kotelnikov D.D., Konyukhov A.I. *Clay minerals of sedimentary rocks*. (Moskva: Nedra, 1986).
7. Yetter R.A., Risha G.A., Son S.F. Metal particle combustion and nanotechnology. *Proceed. Combustion Institute*. 2009. 1819.
8. Tritt T.M., Subramanian M.A. Thermoelectric Materials, Phenomena, and Applications: A Bird's Eye View. *Mrs bulletin*. 2006. **31**: 188.
9. Raleigh G., Rivard R., Fabus S. Air-activated chemical warming devices: Effects of oxygen and pressure. *UHM*. 2005. **32** (6): 445.
10. Wigmans T. Industrial aspects of production and use of activated carbons. *Carbon*. 1989. **27** (1): 13.
11. Mazyck D.W., Cannon F.S. Overcoming calcium catalysis during the thermal reactivation of granular activated carbon. Part II. Variation of steam-curing reactivation parameters. *Carbon*. 2002. **40**: 241.
12. Chung D.D.L. *Composite Materials: Science and Applications*. (Buffalo: Springer, 2010).
13. Shenogina N., Shenogin S., Xue L., Keblinski P. On the lack of thermal percolation in carbon nanotube composites. *App. Phys. Lett.* 2005. **87**: 133106-1.
14. Obori M., Nita S., Miura A., Shiomi J. Onsite synthesis of thermally percolated nanocomposite for thermal interface material. *J. Appl. Phys.* 2016. **119**: 055103-1.
15. Sahimi M. *Application of Percolation Theory*. (London: Taylor & Francis, 2009).
16. Vasilovskaya N.G., Endzhievskaya I.G., Slakova O.V., Baranova G.P. Theoretical aspects of the process of swelling vermiculite Tatar deposits. *J. Siberian Federal University. Engineering & Technologies*. 2012. **3**: 294. [in Russian].
17. Walker P.L., Rusinko F., Austin L.G. Gas reactions of carbon. *Advan. Catal.* 1959. **11**: 133.
18. Smith W.R., Polley M.H., The oxidation of graphitized carbon black. *J. Phys. Chem.* 1956. **60** (5): 689.
19. Laine N.R., Vastola F.J., Walker P.L. Importance of active surface area in carbon-oxygen reaction. *J. Phys. Chem.* 1963. **67**: 2030.
20. Puri B.R. *Surface Complexes on Carbon in Chemistry and Physics of Carbon*. Vol. 6. (New York: Dekker, 1970).
21. Lussier M.G., Zhang Z., Miller D.J. Characterizing rate inhibition in steam/hydrogen gasification via analysis of adsorbed hydrogen. *Carbon*. 1998. **36** (9): 1361.
22. Menendez J.A., Phillips J., Xia B., Radovic L.R. On the modification and characterization of chemical surface properties of activated carbon: In the search of carbons with stable basic properties. *Langmuir*. 1996. **12** (18): 4404.
23. Bansal R.C., Vastola F.J., Walker P.L. Influence of hydrogen chemisorption on the subsequent chemisorption of oxygen on activated graphon. *Carbon*. 1974. **12**: 355.
24. Rabiei A., Mumm D.R., Hutchinson J.W., Schweinfest R., Ruhle M., Evans A.G. Microstructure, deformation and cracking characteristics of thermal spray ferrous coatings. *Materials Science and Engineering*. 1999. **A269**: 152.
25. Schmidt E.R., Vermaas F.H.S. Differential thermal analysis and cell dimensions of some natural magnetites. *Amer. Mineralogist*. 1955. **40**: 422.
26. Kofstad P. *High-temperature oxidation of metals*. (Moscow: Mir, 1969).
27. Smeltzer W.W. The kinetics of wustite scale formation on iron. *Acta Metallurgica*. 1960. **8**: 377.
28. Greenwood N.N., Earnshaw A. *Chemistry of the Elements (2nd ed.)*. (Oxford: Butterworth-Heinemann, 1997).
29. Noh J., Osman I., Aziz S.G., Winget P., Bredas J. Magnetite Fe₃O₄ (111) Surfaces: Impact of Defects on Structure, Stability, and Electronic Properties. *Chem. Materials*. 2015. **27** (17): 5856.
30. Corkovic S., Pyzalla A.R. In-situ stress analyses during high temperature oxidation of mild steel and grey cast iron. *Materials and Corrosion*. 2004. **55** (5): 341.

Поступила 16.01.2017