

6. Пилипенко А. Т., Лукачина В. В. Изучение оксалатно-пирокатехинатных комплексов титана в растворе.— Журн. аналит. химии, 1970, 25, № 11, с. 2125—2131.
7. Лукачина В. В. Экстракция фенолов триоктиламинол.— Химия и технология воды, 1981, 3, № 5, с. 424—426.
8. Шмидт В. С., Рыбаков К. А. Экстракция щавелевой кислоты хлоридом три-*n*-октил-аммония из солянокислых растворов.— Журн. аналит. химии, 1977, 32, № 2, с. 357—361.
9. Межов Э. А. Экстракция аминами, солями аминов и четвертичных аммониевых оснований.— М.: Атомиздат, 1977.— Т. 2. 304 с.

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А. В. Думанского АН УССР, Киев

Поступила 08.07.83

УДК 543+535.379

ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СИЛОКСЕНА

Ф. Ф. Григоренко, Л. И. Дубовенко, В. В. Трачевский, Л. А. Стецкович

В литературе почти нет данных о механизме хемилюминесцентного превращения силоксена. Есть лишь несколько сообщений, относящихся к первой половине XX века, в которых рассматриваются свойства силоксена, связанные с его способностью излучать свет. Обзор этих сообщений приведен в монографии [1].

Одним из наиболее сильных окислителей, вызывающих хемилюминесценцию силоксена в кислой среде, является перманганат калия [2, 3]. Ранее [4] были найдены оптимальные условия реакции силоксена с перманганатом калия и разработана методика хемилюминесцентного определения марганца с пределом обнаружения 0,2—0,4 мкг в 0,5 мл раствора. Химизм реакции не был изучен.

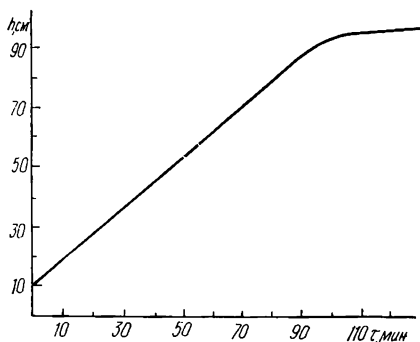
Известно, что многие хемилюминесцентные реакции протекают с участием радикалов. В данной работе предпринята попытка обнаружения радикалов в исследуемой системе методом ЭПР. Испытывали три образца: твердый свежеприготовленный силоксен; твердый силоксен, предварительно обработанный смесью серной кислоты с перманганатом калия, отфильтрованный, промытый и высушенный на воздухе; взвесь силоксена в растворе перманганата, подкисленного серной кислотой, то есть непосредственно светящийся раствор.

Спектры ЭПР измеряли на спектрометрах РЭ-1301 с рабочей частотой 9320 мГц и фирмы «Varian» с частотой 9127 мГц. Температуру контролировали с помощью термистора. Стандартом служил радикал дифенилпикрилгидрозил (ДФПГ) с $g=2,0023$. Калибровку поля проводили со стандартным образцом, содержащим Mn^{2+} . Значение g -фактора измеряли с точностью $\pm 0,005$. Растворы при температуре 200—300 К измеряли в кварцевой ячейке или в калиброванных капиллярах из молибденового стекла. Для измерения замороженных растворов (77 К) использовали кварцевые трубки диаметром 5 мм.

В спектре ЭПР первого образца — свежеприготовленного силоксена при комнатной температуре (295 К) наблюдается сигнал, свидетельствующий о том, что образец содержит центры, на которых происходит локализация неспаренных электронов. Сигнал представляет собой изотропную линию с $g=2,056$. Сравнение интенсивностей сигналов в спектрах ЭПР силоксена и стандартных образцов, содержащих известное количество стабильных радикалов, показывает, что доля радикальных фрагментов в общей массе силоксена, по-видимому, невелика. При прогревании образца выделяются газообразные продукты, после чего сигнал ЭПР уже не наблюдается. Исчезновение его может быть связано с комбинацией радикалов при нагревании.

В спектрах ЭПР второго и третьего образцов сигналы радикалов не обнаружены. Но проведение хемилюминесцентной реакции силоксена с подкисленным раствором $KMnO_4$ непосредственно в резонаторе

(третий образец) дало возможность наблюдать увеличение концентрации ионов $Mn(H_2O)_6^{2+}$, дающих в спектре ЭПР характеристическую шестикомпонентную линию с $g_0=2,000$, с возрастанием времени контакта силоксена с раствором окислителя. Измерение амплитуды линии (в условиях эксперимента ширина линии не менялась) показало (рисунк), что процесс окисления протекает довольно долго и завершается через 1,5—2 ч, что коррелирует с продолжительностью свечения.



Для определения концентрации $Mn(II)$ проводили сравнение параметров исследуемого раствора и стандартных растворов с известной концентрацией марганца.

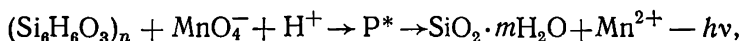
Опыты подтвердили, что продуктом восстановления MnO_4^- силоксеном является $Mn(II)$, кроме того, наблюдается корреляция между ослаблени-

Скорость накопления $Mn(II)$ в процессе окисления силоксена перманганатом калия.

ем свечения и накоплением $Mn(H_2O)_6^{2+}$ в растворе, что указывает на отсутствие других форм марганца в продуктах реакции.

Отсутствие сигнала в спектре ЭПР раствора, содержащего взвесь силоксена в растворе $KMnO_4$, не исключает вероятности образования новых нестабильных радикалов в водном растворе, так как из-за малой устойчивости стационарная концентрация этих радикалов может быть недостаточна для их обнаружения. Кроме того, вследствие уменьшения количества силоксена в исследуемом объеме в результате введения жидкой фазы, обнаружение сигнала с $g=2,056$ затруднено.

Принимая во внимание результаты описанных выше опытов, а также то, что конечным продуктом хемилюминесцентного превращения силоксена является гидратированный диоксид кремния [2, 3, 5], уравнение реакции силоксена с перманганатом калия можно представить следующим образом:



где P^* — возбужденный промежуточный продукт.

Далее интересно было проследить, полностью ли силоксен превращается в диоксид кремния в процессе хемилюминесцентной реакции. К 5 мл 1 М раствора серной кислоты добавляли 0,05 г силоксена и затем отдельными порциями перманганат калия до тех пор, пока новая порция его не вызывала больше свечения. После полного прекращения свечения твердую фазу отфильтровывали, промывали и прокаливали до постоянного веса. По весу полученного осадка SiO_2 рассчитывали, сколько силоксена превратилось в SiO_2 . Опыты показали, что из 0,05 г силоксена получилось 0,0575 г SiO_2 (среднее из 4-х параллельных проб). Принимая молекулярную массу силоксена ($Si_6H_6O_3$) равной 222,54, пересчет на моли дал следующий результат: из взятых $2,24 \cdot 10^{-4}$ моля силоксена с образованием SiO_2 прореагировало $1,43 \cdot 10^{-4}$ моля, то есть 66 %. Остальной силоксен, по-видимому, превратился в какие-то промежуточные летучие продукты, возможно, силаны.

Этот же эксперимент дал возможность ответить на второй вопрос: сколько перманганата идет на окисление 0,05 г силоксена, то есть соблюдается ли стехиометрия в реакции между ними. В фильтрате после отделения твердой фазы определяли концентрацию неизрасходованного перманганата калия путем прямого титрования перекисью водорода или титрованием по методу остатков (добавленный избыток перекиси водорода оттитровывали рабочим раствором перманганата калия).

Получены следующие результаты. Для полного окисления силоксена введено 20 мл 0,01 н. раствора KMnO_4 (0,0063 г KMnO_4). После прекращения свечения и определения количества оставшегося в растворе перманганата выяснилось, что на окисление 0,05 г силоксена ($2,2 \cdot 10^{-4}$ моля) ушло в среднем около $2,1 \cdot 10^{-5}$ моля KMnO_4 , то есть на порядок меньше, чем было силоксена. Такие же результаты получены при определении количества перманганата, необходимого для окисления 0,005 г силоксена (на $2,2 \cdot 10^{-5}$ моля силоксена ушло $1,8 \cdot 10^{-6}$ моля KMnO_4). Таким образом получилось, что расходуемое для реакции количество перманганата (в молях) на порядок ниже, чем содержание силоксена.

Мы предположили, что это вызвано участием в качестве окислителя еще и кислорода воздуха. Однако дополнительные опыты показали, что если в подкисленный серной кислотой раствор перманганата калия, предварительно освобожденный от кислорода пропусканием аргона в течение 30 мин, ввести силоксен, то возникает свечение приблизительно такой же интенсивности, как и в растворе в присутствии кислорода воздуха. Это свидетельствует о том, что силоксен окисляется перманганатом с излучением и в отсутствие кислорода воздуха. Если кислород и окисляет силоксен, наряду с перманганатом с излучением, то вклад его не столь существенен. По-видимому, отсутствие стехиометрии можно объяснить тем, что силоксен содержит еще и другие формы, не окисляющиеся перманганатом.

Таким образом, полученные данные подтверждают высказанное ранее [6] предположение об отсутствии стехиометрии в реакции между силоксеном и окислителями. Процесс, вероятно, идет гораздо более сложно, с образованием различных промежуточных продуктов, в том числе радикалов.

1. Бабко А. К., Дубовенко Л. И., Луковская Н. М. Хемилюминесцентный анализ.— Киев: Техника, 1966.— 250 с.
2. Kautsky H. Über einige ungesättigte Siliciumverbindungen.— *Z. anorg. allg. Chem.*, 1921, 117, N 3, S. 209—242.
3. Kautsky H., Zocher H. Über die Beziehung zwischen Chemie — und Photolumineszenz bei ungesättigten Siliziumverbindungen.— *Z. phys. Chem.*, 1922, 9, S. 267—285.
4. Бабко А. К., Дубовенко Л. И., Михайлова Л. С. Хемилюминесцентная реакция силоксена с перманганатом калия.— *Укр. хим. журн.*, 1966, 32, № 6, с. 614—621.
5. Бабко А. К., Григоренко Ф. Ф., Дубовенко Л. И. Хемилюминесценция при реакции силоксена с различными окислителями.— Там же, 1968, 34, № 10, с. 1055—1059.
6. Григоренко Ф. Ф., Дубовенко Л. И., Хемилюминесценция при реакции силоксена с сульфатом церия (IV).— Там же, № 12, с. 1294—1299.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступила 10.05.83