

РЕЗЮМЕ. Методом калориметричного титрування визначено термодинамічні характеристики комплексоутворення іонів рідкісноземельних елементів ( $Ce^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$ ) та йони  $Mg^{2+}$  з *n*-масляною кислотою при спільній і роздільній присутності у водних розчинах при 298 К, рН 5.0 і йонній силі 1.0 моль/л КСl. Зафіксовано вплив йонів  $Mg^{2+}$  на термодинамічні характеристики йонів рідкоземельних елементів з *n*-масляною кислотою.

SUMMARY. The thermodynamic butyric complex formation parameters of REE ions ( $Ce^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$ ) and  $Mg^{2+}$  ion were calculated at their joint and separate presence at aqueous solutions at 298 K, pH 5.0 and ionic strength 1.0 mol/l KCl by calorimetric titration method. The influence of  $Mg^{2+}$  ion on the thermodynamic parameters of complex formation of REE ions from a *n*-butyric acid was detected.

1. Rizkalla E.N., Choppin G.R. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths: Lanthanides/Actinides Chemistry. -New York: Elsevier, 1994.
2. Котенко Г.А. Дисс. ... канд. хим. наук. -М.: МХТИ, 1974.
3. Sherry A.D., Yoshida C., Birnbaum E., Darnalt D.W. // J. Amer. Chem. Soc. -1973. -**95**, № 3. -P. 3011—3015.
4. Panyushkin V.T., Sukhno I.V., Arutyunyan M.M. // J. Mol. Liq. -2001. -**92/3**. -P. 235—249.
5. Сухно И.В., Панюшкин В.Т., Бузько В.Ю., Арутюнян М.М. // Журн. неорган. химии. -2003. -**48**, № 5. -С. 869—873.
6. Арутюнян М.М., Сухно И.В., Бузько В.Ю., Панюшкин В.Т. // Журн. физ. химии. -2003. -**77**, № 9. -С. 1557—1560.
7. Partanen J., Juusola P.M. // Fluid Phase Equilibria. -2000. -**173**. -P. 135—143.
8. Haas J.R., Shock E.L., Sassani D.C. // Geochim. Cosmochim. Acta. -1995. -**59**, № 21. -P. 4329—4350.
9. Fein J.B. // Ibid. -1991. -**55**, № 4. -P. 955—965.
10. Фиштик И.Ф., Ватаман И.И. Термодинамика гидролиза ионов металлов. -Кишинев: Штиинца, 1988.

Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

Поступила 26.09.2003

УДК 541.128

**В.К. Яцимирский, Ю.В. Максимов, И.П. Суздаев, Е.В. Ищенко, Н.И. Захаренко, С.В. Гайдай**

### **АКТИВНОСТЬ Fe—Co—Cu ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО И ИХ СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПО ДАННЫМ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

Изучены каталитическая активность в реакции окисления СО и особенности структуры Fe—Co—Cu оксидных систем. Методом мессбауэровской спектроскопии показано, что для получения высокоактивных Fe—Co—Cu оксидных катализаторов благоприятно формирование кластеров  $Fe^{3+}$  (магн.)-2 (самых малых по размеру кластеров гематита  $H_{in}$  (27 °С) ~47.6 Т) без примеси "парамагнитной" и  $Fe^{3+}$  (магн.)-1 компонент.

Реакция окисления монооксида углерода — одна из важнейших реакций экологического катализа. Довольно известными катализаторами для данной реакции являются оксиды переходных металлов [1—6]. Модифицирование оксидных катализаторов добавками второго и третьего элемента является не только эффективным способом изменения химических, но также физических и механических свойств каталитической системы. Изучение состояния поверхности оксидных двухкомпонентных систем показало перспективность исследования Fe—Co—Cu оксидной трехкомпонентной системы в реакции окисления СО [8—10]. Поэтому целью данной работы было систематическое изучение

каталитической активности, структурных свойств и фазового состава оксидной Fe—Co—Cu системы.

Образцы готовились растворением в концентрированной азотной кислоте соответствующих металлов в заданных соотношениях с последующим высушиванием при 200 °С. Сначала были приготовлены десять образцов с различным соотношением металлов. Составы приведены в табл. 1. Затем после выяснения состава самого активного образца были приготовлены еще четыре образца (составы приведены в табл. 2). Образец 13 был прогрет при 300 °С в реакционной среде. В образцах 14 и 15 оставили такое же количество Fe, как и в самом активном

© В.К. Яцимирский, Ю.В. Максимов, И.П. Суздаев, Е.В. Ищенко, Н.И. Захаренко, С.В. Гайдай, 2005

Т а б л и ц а 1

Каталитическая активность ( $t^{100}$ ) и мессбауэровские данные для оксидов Fe—Co—Cu системы

Образец	Fe	Co/Cu	$t^{100}$ , °C	Компонента	IS	QS	Г	$H_{in}$ , ± 0.5 T	Относительное содержание, ± 5 %
	% мас.				± 0.03 мм/с				
1	100	—	272	Fe <sup>3+</sup> (магн.)-1	0.35	0.19	0.34	50.8	71
				Fe <sup>3+</sup> (магн.)-2	0.38	0.21	0.76	48.3	29
Co:Cu=5:95 % мас.									
2	5.0	4.75/90.25	102	Fe <sup>3+</sup> (магн.)	0.40	0.17	0.70	47.6	100
3	10.0	4.50/85.50	116	Fe <sup>3+</sup> (магн.)-1	0.39	0.21	0.42	48.1	47
				Fe <sup>3+</sup> (магн.)-2	0.33	0.19	0.78	45.8	53
4	15.0	4.25/80.75	121	Fe <sup>3+</sup> (магн.)-1	0.33	0.21	0.44	48.6	44
				Fe <sup>3+</sup> (магн.)-2	0.37	0.23	0.68	45.5	56
Co:Cu=95:5 % мас.									
5	5.0	90.25/4.75	150	Fe <sup>3+</sup> (магн.)	0.37	0.17	0.52	50.0	88
				Fe <sup>3+</sup> (парамагн.)	0.27	0.56	0.36	—	12
6	10.5	85.00/4.50	116	Fe <sup>3+</sup> (магн.)-1	0.38	0.23	0.36	49.1	28
				Fe <sup>3+</sup> (магн.)-2	0.36	0.23	0.78	47.0	59
				Fe <sup>3+</sup> (парамагн.)	0.34	0.68	0.50	—	13
7	15.0	80.75/4.25	127	Fe <sup>3+</sup> (магн.)-1	0.38	0.19	0.37	49.5	41
				Fe <sup>3+</sup> (магн.)-2	0.35	0.23	0.75	46.3	54
				Fe <sup>3+</sup> (парамагн.)	0.30	0.65	0.44	—	5
8	20.0	76.00/4.00	158	Fe <sup>3+</sup> (магн.)-1	0.36	0.21	0.36	50.3	35
				Fe <sup>3+</sup> (магн.)-2	0.41	0.19	0.71	48.2	60
				Fe <sup>3+</sup> (парамагн.)	0.30	0.71	0.33	—	5
Co:Cu=50:50 % мас.									
9	5.00	47.50/47.50	139	Fe <sup>3+</sup> (магн.)-1	0.37	0.20	0.49	49.6	44
				Fe <sup>3+</sup> (магн.)-2	0.37	0.20	0.89	46.0	50
				Fe <sup>3+</sup> (парамагн.)	0.21	0.55	0.45	—	6
10	10.0	45.00/45.00	123	Fe <sup>3+</sup> (магн.)-1	0.36	0.16	0.37	49.4	23
				Fe <sup>3+</sup> (магн.)-2	0.36	0.17	0.82	47.5	71
				Fe <sup>3+</sup> (парамагн.)	0.29	0.62	0.45	—	6
11	20.00	40.00/40.00	127	Fe <sup>3+</sup> (магн.)-1	0.38	0.19	0.45	47.9	55
				Fe <sup>3+</sup> (магн.)-2	0.38	0.19	0.80	44.8	45
12	33.33	33.33/33.33	130	Fe <sup>3+</sup> (магн.)-1	0.39	0.19	0.37	50.0	37
				Fe <sup>3+</sup> (магн.)-2	0.36	0.21	0.70	47.5	60
				Fe <sup>3+</sup> (парамагн.)	0.23	0.45	0.30	—	2

П р и м е ч а н и е. IS — изомерный сдвиг относительно  $\alpha$ -Fe; QS — квадрупольный сдвиг в спектрах с магнитным расщеплением или квадрупольное расщепление в спектрах с "парамагнитными" компонентами; Г — ширина линии;  $H_{in}$  — поле на ядре железа (Тесла).

образце, а соотношение Co и Cu изменили в сторону увеличения Co. Образец 16 получили раст-

ворением ацетатов железа и кобальта и карбонат-гидроксида меди в воде (соотношение меж-

Т а б л и ц а 2

Каталитическая активность ( $t^{100}$ ) и мессбауэровские данные для оксидов Fe—Co—Cu системы второй серии

Образец	Состав, % мас.	$t^{100}$ , °C	Компонента	IS	QS	Г	$H_{in}$ , ± 0.5 Т	Относительное содержание, ± 5 %
				± 0.03 мм/с				
13	5Fe—4.75Co—90.25Cu *	160	Fe <sup>3+</sup> (магн.)-1	0.36	0.21	0.47	50.4	35
			Fe <sup>3+</sup> (магн.)-2	0.36	0.16	0.88	47.4	65
14	5Fe—10Co—85Cu	131	Fe <sup>3+</sup> (магн.)-1	0.34	0.19	0.43	50.4	100
15	5Fe—15Co—80Cu	143	Fe <sup>3+</sup> (магн.)-1	0.35	0.21	0.41	50.7	53
			Fe <sup>3+</sup> (магн.)-2	0.39	0.19	0.79	48.8	47
16	5Fe—4.75Co—90.25Cu **	147	Fe <sup>3+</sup> (парамагн.)	0.29	0.74	0.50	—	100

\* Прогрет при 300 °C; \*\* образец, полученный через ацетаты.

ду металлами оставили равным соотношению во втором образце) и высушили при 200 °C.

Каталитическую активность изучали на установке проточного типа при атмосферном давлении с хроматографическим анализом реакционной смеси. Реакционная смесь составляла 20 % O<sub>2</sub>, 2 % CO, 78 % He. Мерой каталитической активности была температура 100 %-го превращения CO в CO<sub>2</sub> ( $t^{100}$ ).

Мессбауэровские спектры получали на установке электродинамического типа с источником <sup>57</sup>Co в матрице хрома при 27 °C. Изомерные сдвиги отсчитывали относительно α-Fe. Спектры обрабатывали по стандартным программам МНК для мессбауэровского перехода 3/2 → 1/2. Рентгеновский фазовый анализ проводился на автоматическом дифрактометре ДРОН-4-07 с использованием фильтрованного CoK<sub>α</sub>-излучения. Обработка дифракционных спектров (индексирование, фазовый анализ, определение периодов элементарных ячеек фаз) осуществлялась методом полнопрофильного анализа с использованием оригинального пакета прикладных программ [7].

Рентгенофазовый анализ показал, что образцы на основе одного из металлов представляют собой оксиды соответствующих элементов: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и CuO. Образцы с избытком меди — это CuO, с избытком кобальта — Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, с равным соотношением кобальта и меди — это смесь Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и CuO. Исключение представляет образец 2, рентгенофазовый анализ которого показал, что он состоит из смеси двух фаз: 85 % Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>NO<sub>3</sub> (параметры решетки:  $a=0.55941$ ,  $b=0.69195$ ,  $c=0.60871$  нм) и 15 % CuO ( $a=0.46850$ ,  $b=0.51320$ ,  $c=0.34230$  нм). Увеличенные параме-

тры решеток свидетельствуют о частичном замещении атомов металла, который находится в избытке, на атомы металлов, находящиеся в образцах в небольших количествах.

В табл. 1 приведены составы образцов и температуры 100 %-го превращения CO в CO<sub>2</sub> ( $t^{100}$ ). Наиболее активным оказался образец с содержанием Fe — 5.00 % мас., Co — 4.75 % мас., Cu — 90.25 % мас. (в перерасчете на чистые металлы), который уже при 102 °C полностью превращает CO в CO<sub>2</sub>. Довольно активными оказались образцы с содержанием Fe около 10 % мас., у которых  $t^{100} \approx 120$  °C. Увеличение концентрации Fe при сохранении постоянного соотношения Co и Cu уменьшает каталитическую активность образцов (табл. 1). Ранее для многих образцов при изучении оксидных систем Fe—Co, Co—Cu, Fe—Cu [8—10] на зависимостях степени превращения CO в CO<sub>2</sub> от температуры наблюдался гистерезис по температуре. Для данной системы Fe—Co—Cu гистерезисы наблюдаются не на всех изученных образцах. Причины появления гистерезиса на зависимости степени превращения от температуры эксперимента будут обсуждаться в последующих публикациях.

По данным мессбауэровской спектроскопии и рентгеновской дифракции образец на основе железа (табл. 1) представляет собой оксид трехвалентного железа со структурой корунда, α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Компьютерный анализ показал, что минимальному значению параметра среднеквадратичного отклонения отвечает модель с двумя системами линий магнитных сверхтонких структур (СТС), Fe<sup>3+</sup>(магн.)-1 и Fe<sup>3+</sup>(магн.)-2, характерных для структуры гематита. Компо-

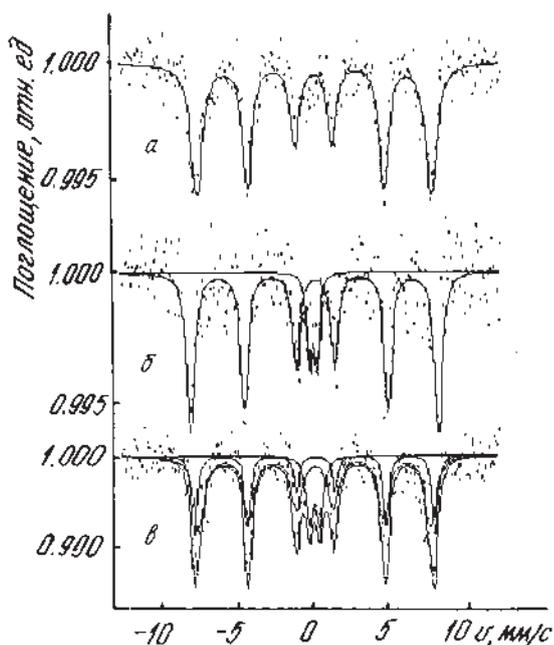


Рис. 1. Мессбауэровские спектры при 27 °С оксидов Fe—Co—Cu: *а* — 5 % мас. Fe—90.25 % мас. Cu—4.75 % мас. Co; *б* — 5 % мас. Fe—90.25 % мас. Co—4.75 % мас. Cu; *в* — 10.5 % мас. Fe—85 % мас. Co—4.5 % мас. Cu.

нента с более узкими линиями,  $\text{Fe}^{3+}$ (магн.)-1, доминирует в спектре (рис. 1). Более детальный анализ ширины и формы линий магнитной СТС показал, что спектр образца скорее всего характеризует бимодальное распределение частиц гематита по размеру: для частиц большего размера, описываемых состоянием  $\text{Fe}^{3+}$ (магн.)-1, характерно более узкое распределение со значением сверхтонкого поля  $H_{\text{in}} \sim 50$  Т, а для частиц меньшего размера, описываемых состоянием  $\text{Fe}^{3+}$ (магн.)-2, более широкое распределение кластеров по размеру с разбросом сверхтонких полей вблизи  $H_{\text{in}} \sim 48$  Т. Действительно, оксиды, получаемые соосаждением и прокалкой соответствующих солей, содержат, как правило, кластеры различных размеров, в том числе весьма малые [11].

Для трехкомпонентной системы наблюдаются такие закономерности. Во-первых, в образцах, где доминирует кобальт, а содержание Fe не превышает 10 %, присутствует "парамагнитный" сигнал от кобальтита, допированного железом. Во-вторых, для двух наборов кластеров гематита, описываемых состояниями  $\text{Fe}^{3+}$ (магн.)-1 и  $\text{Fe}^{3+}$ (магн.)-2, в среднем характерны меньшие величины сверхтонких полей на ядре железа по сравнению с изученными ранее двой-

ными системами Fe—Co и Fe—Cu. Из этого следует, что в тройных системах средний размер кластеров несколько меньше, чем в двойных.

Наибольшей каталитической активностью обладает образец 2 трехкомпонентной системы с содержанием Fe 5 % мас. и соотношением Co : Cu=5:95 (рис. 1, *а*, табл. 1). По сравнению с другими образцами для него характерно присутствие только одного вида самых малых по размеру кластеров гематита ( $H_{\text{in}}$  (27 °С)~47.6 Т).

Второй образец показал самую высокую каталитическую активность, и его структурные характеристики резко отличаются от всех изученных нами оксидов, поэтому нами была изучена вторая серия трехкомпонентных оксидных катализаторов. Данные об образцах второй серии представлены в табл. 2 и на рис. 2.

Значения каталитической активности для 14 и 15 образцов уменьшились ( $t^{100}=131$  и 143 °С соответственно). Мессбауэровские спектры показали, что это, по-видимому, связано с изменением структуры образцов. У образца 14 появляются только кластеры  $\text{Fe}^{3+}$ (магн.)-1, а у образца 15 присутствуют кластеры обеих фаз:

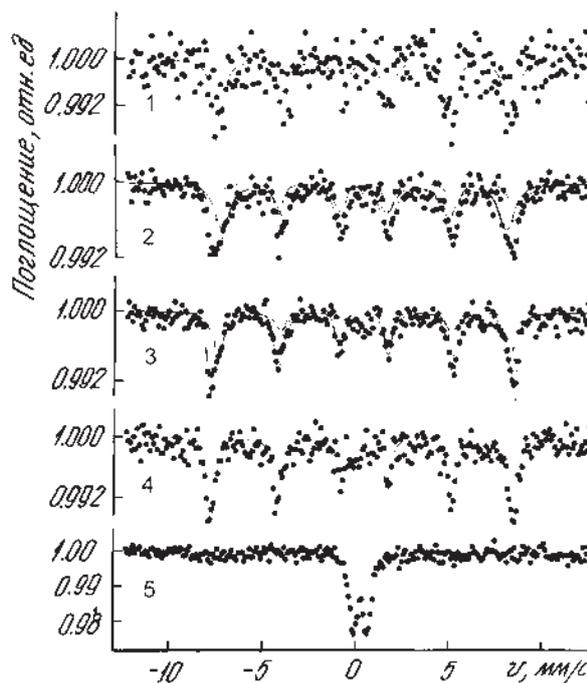


Рис. 2. Мессбауэровские спектры при 27 °С Fe—Co—Cu оксидных катализаторов: 1 — 5 % мас. Fe—4.75 % мас. Co—90.25 % мас. Cu; 2 — 5 % мас. Fe—4.75 % мас. Co—90.25 % мас. Cu (прогретый до 300 °С); 3 — 5 % мас. Fe—15 % мас. Co—80 % мас. Cu; 4 — 5 % мас. Fe—10 % мас. Co—85 % мас. Cu; 5 — 5 % мас. Fe—4.75 % мас. Co—90.25 % мас. Cu (полученный через ацетаты).

$\text{Fe}^{3+}$ (магн.)-1 и  $\text{Fe}^{3+}$ (магн.)-2 (табл. 2).

Для образца 13 наблюдается уменьшение каталитической активности ( $t^{100}=160\text{ }^\circ\text{C}$ ). Структура также изменилась — присутствуют кластеры двух фаз:  $\text{Fe}^{3+}$ (магн.)-1 и  $\text{Fe}^{3+}$ (магн.)-2 (табл.2). Образец 16 также показал уменьшение каталитической активности ( $t^{100}=147\text{ }^\circ\text{C}$ ) и по мессбауэровским данным отмечен только "парамагнитный" сигнал, который можно отнести к суперпарамагнитным кластерам гематита (табл. 2).

Таким образом, высокой каталитической активности Fe—Co—Cu оксидных образцов способствует формирование кластеров  $\text{Fe}^{3+}$ (магн.)-2 (самых малых по размеру кластеров гематита  $H_{in}(27\text{ }^\circ\text{C})\sim 47.6\text{ T}$ ) без примеси "парамагнитной" и  $\text{Fe}^{3+}$ (магн.)-1 компонент.

**РЕЗЮМЕ.** Вивчено каталітичну активність систем у реакції окиснення CO та особливості структури Fe—Co—Cu оксидних систем. Методом мессбауєрівської спектроскопії показано, що для отримання високої каталітичної активності Fe—Co—Cu оксидних зразків сприятливо формування кластерів  $\text{Fe}^{3+}$ (магн.)-2 (самих малих за розміром кластерів гематиту  $H_{in}(27\text{ }^\circ\text{C})\sim 47.6\text{ T}$ ) без домішки "парамагнітної" і  $\text{Fe}^{3+}$ (магн.)-1 компоненти.

**SUMMARY.** Catalytic activity of Fe—Co—oxide system in CO oxidation and its structural properties

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко  
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва

Поступила 14.10.2003

УДК 541.13

**Є.П. Ковальчук, О.В. Решетняк, В.Я. Сметанецький**

## **РОЗЧИНЕННЯ-ЙОНІЗАЦІЯ МІДІ В АЦЕТОНІТРИЛЬНИХ РОЗЧИНАХ ТЕТРАФТОРБОРАТУ ФЕНІЛДІАЗОНІО**

Досліджено процеси, які відбуваються в ацетонітрильних розчинах тетрафторборату фенілдіазонію (ДАС) при їхньому контакті з металічною міддю. Встановлено, що каталітична активність щодо відновлення ДАС властива лужним металам, Mg, Zn, Fe та Cu. Вперше виявлено ефект розчинення-йонізації металів у результаті їхньої взаємодії з діазосіллю. На основі спектрального аналізу продуктів відновлення ДАС запропоновано механізм цього процесу.

Добре відомо, що металічна мідь та сполуки міді (I) характеризуються каталітичними властивостями щодо розкладу солей арендіазо-

are studied. It is shown by Mossbauer spectroscopy that the formation of clusters of  $\text{Fe}^{3+}$ (magn.)-2 phase with  $H_{in}(27\text{ }^\circ\text{C})\sim 47.6\text{ T}$  without impurity of "para-magnetic" and  $\text{Fe}^{3+}$ (magn.)-1 components is favourable for increasing the activity of Fe—Co oxides.

1. Голодец Г.И. Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода. -К.: Наук. думка, 1977. -С. 360.
2. Крылов О.В., Киселев В.Ф. Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах. -М.: Химия, 1981. -С. 288.
3. Водянкин А.Ю., Курина Л.Н., Попов В.Н. // Кинетика и катализ. -1999. -**40**, № 4. -С. 636.
4. Курина Л.П., Водянкин А.Ю. // Журн. прикл. химии. -1997. -**70**, № 8. -С. 1389.
5. Водянкин А.Ю., Галанов С.Н., Курина Л.Н. // Там же. -1995. -**68**, № 6. -С. 1021.
6. Субботин А.Н., Воробьева М.П., Гудков Б.С. и др. // Там же. -2002. -**75**, № 4. -С. 59.
7. Markiv V., Belyavina N. // Proc. 2<sup>nd</sup> Int. Sci. Conf. "Engineering and Functional Materials". -Lviv, 14–16 October, 1997. -P.260.
8. Яцимирский В.К., Иценко Е.В., Болдырева Н.А и др. // Теорет. и эксперим. химия. -2001. -**37**, № 5. -С. 310.
9. Яцимирский В.К., Иценко Е.В., Болдырева Н.А и др. // Вестн. Донец. ун-та. Сер. А. Естественные науки. -2001. -№ 1. -С. 217.
10. Яцимирский В.К., Иценко О.В., Гайдай С.В. // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 4. -С. 98.
11. Третьяков Ю.Д., Олейников Н.Н., Граник В.А. Физико-химические основы термической обработки ферритов. -М.: МГУ, 1973.

нию (ДАС) [1]. Однак досі механізм цієї реакції до кінця не з'ясований.

Хлорид та бромід міді (I) вперше викорис-

© Є.П. Ковальчук, О.В. Решетняк, В.Я. Сметанецький, 2005