

- Ibid. -2003. -**41**, № 2. -P. 285—295.
4. Guotong Qin, Shucui Guo // Ibid. -2001. -**39**, № 12. -P. 1935—1937.
  5. Thery A., Clinard C., Beguin F. et al. // Proc. of Intern. Conf. on Carbon. 15–20 sept. 2002. -Bejing, China. CD-ROM SBN 7-900362-03-7/G03.
  6. Rui Zang, Zhihong Li, Yiao Xu et al. // Proc. of Intern. Conf. on Carbon. 15–20 sept. 2002. -Bejing, China. CD-ROM SBN 7-900362-03-7/G03.
  7. Thorikawa T., Ogawa K., Mizuno K. et al. // Carbon. -2003. -**41**, № 3. -P. 465—472.
  8. Petricevic R., Reichenauer G., Fricke J. // J. Non-Cryst. -1998. -**225**, № 1. -P. 41—51.
  9. Тарковская И.А. Окисленный уголь. -Киев: Наук. думка, 1981.
  10. Кольшикин Д.А., Михайлова К.К. Активные угли: Справочник. -Л.: Химия, 1993.
  11. Gregg S.J., Sing K.S.W. Adsorption, Surface Area and Porosity. -London: Academ. Press, 1982. -P. 90.
  12. Кинле Х., Бадеп Э. Активные угли и их промышленное применение. -Л.: Химия, 1984.

Институт сорбции и проблем эндоэкологии  
НАН Украины, Киев

Поступила 17.06.2005

УДК 546.719:54-386

**А.В. Штеменко, А.Н. Шаповал**

## **ВОССТАНОВЛЕНИЕ ПЕРРЕНАТА КАЛИЯ ГИПОФОСФИТОМ НАТРИЯ В СМЕСИ МУРАВЬИНОЙ И БРОМИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТ**

Спектрофотометрическим методом с анализом состава промежуточных продуктов реакции исследован процесс восстановления  $KReO_4$  гипофосфитом натрия в смеси бромистоводородной и муравьиной кислот. Установлено, что реакция протекает последовательно через стадии образования соединений  $Re^{VI}$ ,  $Re^V$ ,  $Re^{IV}$ ,  $Re^{III}$  и завершается образованием пентакарбонилбромида  $Re(I)$ . На основании полученных данных оптимизированы параметры синтеза как целевого пентакарбонилбромида  $Re(I)$ , так и ряда промежуточных продуктов.

Восстановлению перрената калия до состояния окисления металла +5 и +4 с помощью различных восстановителей ( $NaH_2PO_2$ ,  $SnCl_2$ ,  $(N_2H_6)^{2+}$ ,  $PPh_3$  и др.) посвящено большое количество работ [1—7, 10]. Однако переход к более восстановленным формам рения требует специальных условий и оборудования. Так, в наших предыдущих работах [5, 6] исследовано восстановление перрената калия в смеси галогеноводородной и карбоновой кислот в атмосфере инертного газа атомарным водородом под давлением. Конечным продуктом такого синтеза являлись карбонилгалогениды рения (I) общей формулы  $Re(CO)_5X$ , где  $X = Br, Cl$ .

Недостатком упомянутых выше методов восстановления является сложность аппаратного обеспечения, преимущество — высокий выход целевого продукта:  $Re(CO)_5X$ , где  $X = Br, Cl$  (до 90 %) [6].

Разработанная нами ранее методика синтеза  $Re(CO)_5Br$  [8] позволяет достичь достаточно высокого выхода целевого продукта без применения сложного автоклавного оборудования. Восстановление перрената калия ведется гипофосфитом натрия при кипячении в смеси бромистово-

дородной и муравьиной кислот. При этом выход  $Re(CO)_5Br$  составлял 84 %.

Цель данной работы — исследование спектрофотометрическим методом процесса восстановления перрената калия гипофосфитом натрия в смеси бромистоводородной и муравьиной кислот при нормальном давлении для выяснения маршрута реакции образования целевого продукта на примере пентакарбонилбромида  $Re^{+1}$  с последующей оптимизацией процесса получения как промежуточных продуктов реакции, так и целевого комплекса  $Re(CO)_5Br$ .

Процесс восстановления  $KReO_4$  в указанной выше системе изучали с помощью электронных спектров поглощения (ЭСП), которые измеряли на спектрофотометре СФ-26 в диапазоне  $12—34 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ . Для этого через каждые 30 мин отбирали 1 мл реакционной смеси, разбавляли до 10 мл дистиллированной водой и регистрировали спектральную картину в кварцевой кювете с толщиной слоя 1 см. Реакцию изучали в течение 270 мин.

Начало нагрева смеси (первые 30 мин) сопровождается внедрением  $Br^-$ -ионов в кислородное окружение рения по схеме  $[ReO_4]^- \rightarrow [ReOBr_5]$ ,

© А.В. Штеменко, А.Н. Шаповал, 2006

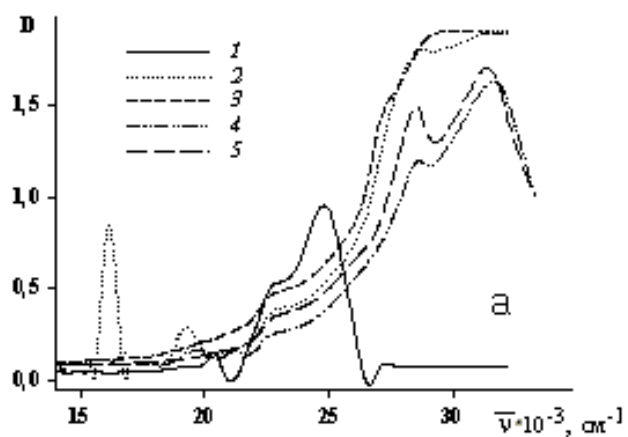
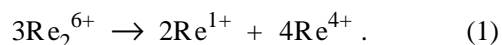
на что указывает максимум светопоглощения при  $20.4 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ . При этом появляются соединения  $\text{Re}^{5+}$ , частично переходящие в оксо-гидрокси-соединения  $\text{Re}^{4+}$  (площадка в области  $22.5\text{--}23 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$  и пик при  $25 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$  (рисунок, а, кривая 1)) [5]. Реакционный раствор окрашивается в характерный для соединений четырехвалентного рения желтовато-бурый цвет.

После часового нагрева отмечено продолжение переходов  $[\text{ReO}_4]^- \rightarrow [\text{ReOBr}_5]^-$  и  $\text{Re}^{5+} \rightarrow \text{Re}^{4+}$  (максимум светопоглощения при  $20.4 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ ; площадка в области  $22.5\text{--}23 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$  и пик при  $25 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ ), а также возникновение комплексных форм  $\text{Re}_2^{6+}$  с низкой концентрацией, на что указывает сдвиг характеристической полосы поглощения в более низкоэнергетическую область ( $\bar{\nu} = 16.8 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ ) [7] (рисунок, а, кривая 2).

Последующие полтора часа нагрева процесс восстановления идет с накоплением биядерных комплексных форм  $\text{Re}_2^{6+}$  в виде  $\text{цис-Re}_2(\text{HCOO})_2\text{Br}_4$ , о чем свидетельствует рост интенсивности поглощения в области  $16.8 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ . Кроме того, на этом этапе достигается максимальная концентрация комплексов  $\text{Re}^{4+}$  (максимумы в области  $28\text{--}29 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ ), представленных на рисунке, а, кривые 3–5.

Спустя 180 мин нагрева концентрация  $\text{Re}_2^{6+}$  снижается и снова появляется пик при  $25 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ , свидетельствующий о повторном возникновении  $\text{Re}^{4+}$  [5] (рисунок, б, кривая 1).

Данный процесс, очевидно, связан с реакцией диспропорционирования  $\text{Re}_2^{6+}$ , входящего в состав формиатного комплекса, на соединения  $\text{Re}^{\text{I}}$  и  $\text{Re}^{\text{IV}}$ :



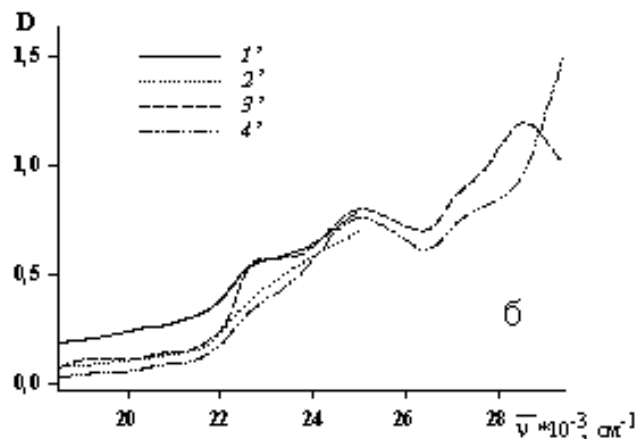
Подобное явление имело место при изучении термического разложения комплекса  $(\text{NH}_4)_2\text{Re}_2(\text{HCOO})_2\text{Cl}_6$  в смеси  $\text{HBr}$  и  $\text{HCOOH}$  [9], в результате чего при добавлении  $\text{KBr}$  образовывались  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$  и  $\text{K}_2\text{ReBr}_6$ .

Процесс диспропорционирования  $\text{Re}_2^{6+}$  в составе формиатного комплекса в исследуемом растворе подтверждается процессом возгона  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$  (появление белого кристаллического налета на стенках обратного холодильника) в ходе нагрева более 3 ч.

Во временном интервале 180–270 мин реакция протекает с образованием продуктов, спектры которых имеют характеристичные для соединений  $\text{Re}^{4+}$  полосы поглощения (максимумы в области  $25$  и  $28\text{--}29 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$  на рисунке, б, кривые 1–4). Об окончании реакции свидетельствует резкое повышение интенсивности поглощения в области  $31.2\text{--}32 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$  (рисунок, б, кривая 4), что соотносят с образованием комплекса  $[\text{ReBr}_{6-n}(\text{OH})_n]^{2-}$  ( $n = 4, 3, 2$ ) в виде мономера [7].

Следует также отметить наличие максимума, характеризующего  $\text{Re}^{4+}$  в виде гидроксопроизводных общей формулы  $[\text{ReBr}_{6-n}(\text{OH})_n]^{2-}$  и  $\text{ReBr}_6^{2-}$ , на предпоследней стадии нагрева (240 мин, максимум  $28.6 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$  и уширение площадки при  $22\text{--}24 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ , см. рисунок, б, кривая 1). Данный пик, очевидно, свидетельствует о последнем этапе диспропорционирования по схеме (1).

Характеристичные полосы поглощения всех промежуточных продуктов, образованных в результате восстановления перрената калия по приведенной методике и автоклавным методом, представлены в таблице. В обоих случаях реакция происходила в идентичной смеси, но с помощью различных восстановителей. В закрытой системе как



Кривые светопоглощения исследуемого раствора при нагревании: 1 — 30; 2 — 60; 3 — 90; 4 — 120; 5 — 150 мин (а); 1' — 180; 2' — 210; 3' — 240; 4' — 270 мин (б).

**Характеристичные спектры поглощения продуктов восстановления  $KReO_4$  различными восстановителями**

Время нагрева, мин	Восстановитель	Положение основных полос поглощения (в $10^{-3} \text{ см}^{-1}$ )					
30	$H_2$	16 пл	21 пл	22 пл		27.5 макс	30.5 макс
	$NaH_2PO_2$		20.4 макс	22.8 пл	25 макс		
60	$H_2$	Не исследовалось					
	$NaH_2PO_2$	16.8 пл	19.2 макс	22.8 пл		28.5 макс	
90	$H_2$	Не исследовалось					
	$NaH_2PO_2$	16.8 пл		22.7 пл			
120	$H_2$	16 пл		22 пл		28 макс	31 макс
	$NaH_2PO_2$	16.8 макс	19.2 макс	22.7 пл		28.6 пл	
150	$H_2$	15.5 макс		22 пл		28 макс	31.5 макс
	$NaH_2PO_2$	16.8 пл		22.7 пл		28.6 макс	31.2 макс
180	$H_2$	15.5 макс		22 пл	26 пл	28.5 макс	31 макс
	$NaH_2PO_2$	16.8 пл		22.7 пл	25 макс		
210	$H_2$			22 пл	26 пл		29 макс
	$NaH_2PO_2$	16.8 пл			25 макс		
240	$H_2$	16 макс	18 макс	22 пл		28 макс	30 пл
	$NaH_2PO_2$	16.8 макс	19.2 макс	22.7 пл	25 макс	28.6 макс	
270	$H_2$	Не исследовалось					
	$NaH_2PO_2$	16.8 пл			25 макс		

восстановитель использовался молекулярный водород [5], а в открытой системе применялся гипофосфит натрия [8]. Эти данные позволили нам сопоставить маршрут реакции восстановления  $KReO_4$  в условиях автоклавного синтеза с реакцией восстановления в открытой системе и оптимизировать параметры синтеза  $Re(CO)_5Br$ ,  $(NH_4)_2[Re_2(HCOO)_2Cl_6]$  и  $(NH_4)_2ReBr_6$ .

Так, для получения соединений рения димеризованной формы типа  $[Re_2(HCOO)_2Cl_6]^{2-}$ , описанной нами ранее при автоклавном методе восстановления [5], синтез следует завершать на 150-й мин нагрева смеси. Максимальный выход соединений  $Re^{4+}$  в виде  $ReBr_6^{2-}$  достигается при кипячении раствора на протяжении 180 мин. Целевой продукт  $Re(CO)_5Br$  образуется с начала диспропорционирования  $Re_2^{6+}$ , на третьем часе кипячения. Процесс выделения карбонилгалогенида можно считать завершенным после образования гидроксопроизводных  $[ReBr_{6-n}(OH)_n]^{2-}$  после 240 мин нагрева.

Присутствие всех описанных выше полос поглощения в спектральной картине исследуемого раствора позволяет нам утверждать об идентичном действии смеси кислот в условиях открытой и автоклавной систем [5, 6]. Использование в качестве восстановителя  $NaH_2PO_2$  ускоряет процесс восстановления, не затрагивая состава промежуточных продуктов реакции.

**РЕЗЮМЕ.** Спектрофотометричним методом з аналізом складу інтермедіатів досліджено процес відновлення  $KReO_4$  натрій гіпофосфітом у суміші мурашиної та бромідної кислот. Установлено, що реакція послідовно проходить через стадії утворення сполук  $Re^{VI}$ ,  $Re^V$ ,  $Re^{IV}$ ,  $Re^{III}$  та завершується утворенням пентакарбонілброміду ренію (I). На основі отриманих даних оптимізовано параметри синтезу як цільового пентакарбонілброміду ренію (I), так і низки проміжних продуктів.

**SUMMARY.** The process of reduction of  $KReO_4$  by sodium hypophosphite in the mixture of formic and hydrobromic acids was studied by the spectrophotometric method with analysis of intermediates of reaction. It was determined, that reaction passes by (over) phases of formation  $Re^{VI}$ ,  $Re^V$ ,  $Re^{IV}$ ,  $Re^{III}$  and completes by formation rhenium (I) pentacarbonyl bromide. According to obtained data, synthesis parameters of target rhenium (I) pentacarbonyl bromide and series of intermediate products were optimized.

- Карпова Л.А., Беленко И.А., Сперанская Е.Ф. // Прикл. и теорет. химия. -1975. -Вып. 7. -С. 38—46.
- Жиров А.И., Суботина Н.А. // Тез. докл. XIV всесоюз. совещ. по химии комплексных соединений. -1981. -№ 2. -С. 439.
- Брауэр Т. Руководство по неорганическому синтезу. -М.: Мир, 1985. -Т. 5. -С. 1728.
- Chatt J., Rowe G.A. // J. Chem. Soc. -1962. -P. 4019.
- Голованева В.Ф., Бовыкин Б.А., Штеменко А.В. и др. // Журн. неорган. химии. -1987. -32. -С. 387—393.
- Штеменко А.В., Бовыкин Б.А., Скидан Н.А. // Укр.

хим. журн. -1995. -61, № 11. -С. 11—14.

7. Голованева И.Ф., Штеменко А.В., Котельникова А.С., Мисаилова Т.В. // Журн. неорган. химии. -1986. -31. -С. 911—916.

8. Шаповал А.Н., Штеменко А.В. // Вопросы химии

и хим. технол. -2005. -№ 3. -С. 32, 33.

9. Османов Н.С., Мисаилова Т.В., Котельникова А.С. и др. // Журн. неорган. химии. -1988. -33. -С. 628—635.

10. Синякова Г.С., Панова Л.М., Арт Д.Р. // Изв. АН Латв ССР. Сер. хим. -1975. -№ 2. -С. 141, 142.

Украинский государственный химико-технологический университет, Днепропетровск

Поступила 12.10.2005

УДК 536.63'722 : 666.281

**Н.П. Горбачук, С.Н. Кириенко, В.Р. Сидорко, И.М. Обушенко**

### **ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\text{Er}_5\text{Si}_3$ В ШИРОКОЙ ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУР**

Впервые методами адиабатической калориметрии и смешения исследована теплоемкость и энтальпия  $\text{Er}_5\text{Si}_3$  в температурном интервале 53—2304 К. Рассчитаны стандартные значения и температурные зависимости основных термодинамических функций соединения, определены энтальпия и энтропия плавления.

Среди тугоплавких соединений редкоземельных металлов (РЗМ) особое место занимают силициды, с уникальными физическими и физико-химическими свойствами, создающие надежную основу для применения их в различных областях народного хозяйства — металлургии, химической и керамической отраслях промышленности, микроэлектронике и т.д. Практическая реализация возможностей этих соединений, обоснование выбора составов сплавов с набором необходимых характеристик требует знания природы физико-химического взаимодействия компонентов в широких температурных интервалах, характера их поведения в условиях эксплуатации и, особенно, при повышенных температурах. Такую информацию предоставляют диаграммы состояния и термодинамические характеристики. Систематическое исследование фазовых равновесий бинарных систем РЗМ с кремнием, начатое в 70—80 годах прошлого столетия, стимулировало исследования термодинамических свойств. Однако до настоящего времени информация о термодинамических характеристиках силицидов РЗМ, и особенно иттриевой подгруппы, в частности эрбия, ограничена данными [1] о предельной энтальпии растворения Er в жидком кремнии, составляющей  $-173 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$  и полученными в работе [2] величинами стандартных энтальпий образования  $\Delta_f H^\circ$  ( $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{ат}$ ):  $-70.7 \pm 3.1$  ( $\text{Er}_5\text{Si}_3$ ),  $-84.9 \pm 2.5$  ( $\text{ErSi}$ ),  $-62.6 \pm 1.8$  ( $\text{ErSi}_2$ ). Сведения о теплоемкости, энтальпии и других характеристиках в литературе отсутствуют.

Цель настоящей работы — экспериментальное исследование теплоемкости, энтальпии и расчет термодинамических функций низшего силицида эрбия  $\text{Er}_5\text{Si}_3$  в диапазоне температур от жидкого азота до плавления и жидкой фазы. Образец для исследований получен методом дуговой плавки в среде аргона из элементов Si (99.99 % мас.) и Er (99.80 % мас.), взятых в стехиометрическом соотношении. Гомогенизирующий отжиг проводился в течение 20 ч при температуре  $1150^\circ\text{C}$  и 100 ч — при  $1500^\circ\text{C}$  в среде аргона. Аттестация образца проведена методами металлографического и рентгенофазового анализов. Рентгеновская дифрактограмма порошка  $\text{Er}_5\text{Si}_3$  (рис. 1) получена на установке ДРОН-3 с вращением образца и записью по точкам в персональную ЭВМ. Съемка проводилась в  $K_\alpha$ -излучении меди при силе тока на рентгеновской трубке 30 мА с шагом сканирования  $0.03^\circ$  и периодом времени для подсчета импульсов в точке, равном 5 с.

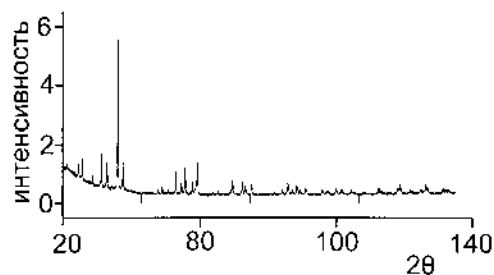


Рис. 1. Дифрактограмма  $\text{Er}_5\text{Si}_3$ .

© Н.П. Горбачук, С.Н. Кириенко, В.Р. Сидорко, И.М. Обушенко, 2006