

1. Бодак О.И., Гладышевский Е.И. Тройные системы, содержащие редкоземельные металлы. Справочник. -Львов: Вищ. шк., 1985.
2. Kryvulya L., Belan B., Bodak O. et al. // Coll. Abst. VIII Int. Conf. Cryst. Chem. Intermet. Compd. Lviv (Ukraine). -September 25–28, 2002. -P. 52.
3. Kryvulya L., Belan B., Bodak O. // Coll. Abst. 14 Int. Conf. Solid Compd. Trans. Elements, Linz (Austria). -July 6–11, 2003. -P. O1—O3.
4. Villars P., Cenzual K., Daams J.L.C. et al. Pauling File. Inorganic Materials Database and Design System. Binaries Ed. -Bonn (Germany): Crystal Impact (Distributor), 2001.
5. Okamoto H. Desk Handbook: Phase Diagrams for Binary Alloys. Materials Park (OH): American Soc. for Metals, 2000.
6. Massalski T.B. Binary Alloy Phase Diagrams. Materials Park (OH): American Soc. for Metals, 1986. -Vol. 1–4.
7. Villars P. Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases. Materials Park (OH): American Soc. for Metals, 1997. -Vol. 1–2.
8. Gladyshevskii E.I., Bodak O.I., Pecharsky V.K. Phase Equilibria and Crystal Chemistry in Ternary Rare-Earth Systems with Metallic Elements. In: Handbook on the Physics and Chemistry of the Rare Earth / Eds. K.A. Gschneidner, Jr., L. Eyring. -Amsterdam: Elsevier, 1990. -Vol. 13, Ch. 88.
9. Muller M., Schmidt H., Braun H.F. // J. Alloys Compd. -1997. -257. -P. 205—210.
10. Франк-Каменецкий В.А. Руководство по рентгеновскому исследованию минералов. -Л.: Недра, 1975.
11. Wiles D.B., Sakthivel A., Young R.A. Program DBW3.2s for Rietveld Analysis of X-Ray and Neutron Powder Diffraction Patterns. -Atlanta: Georgia Institute of Technology, 1995.
12. Sheldrick G.M. SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement. -University of Gottingen, Germany, 1997.
13. Akselrud L.G., Grin Yu.N., Zavalii P.Yu. et al. // Proc. 12 Europ. Crystallogr. Meet. -M.: Nauka, 1989. -Vol. 3.
14. Dowty E. ATOMS. A Computer Program for Displaying Atomic Structures. -Kingsport, TN, 1999.
15. Бардін О.І., Прокоп'як Н.М., Романюк Г.В. та ін. // Тези доп. XVII Укр. конф. з неорган. хімії. -Львів, 15–19 вересня 2008 р. -С. 227.
16. Bardin O., Belan B., Gladyshevskii R. et al. // Coll. Abstr. XI Int. Conf. Cryst. Chem. Intermet. Compd. Lviv (Ukraine). 30 May–2 June 2010. -P. 10.
17. Bardyn O., Belan B., Gladyshevskii R. et al. // Chem. Met. Alloys. -2010. -3, № 3–4.
18. Bardin O., Belan B., Manyako M., Gladyshevskii R. // Ibid. -2009. -2, № 3–4. -P. 211—214.
19. Бардін О., Белан Б., Степень-Дамм Ю., Гладышевський Р. // Зб. наук. праць 12 наук. конф. "Львівські хімічні читання – 2009", 1–4 червня 2009 р. -Львів: ЛНУ ім. Івана Франка. -С. Н74.

Львівський національний університет ім. Івана Франка
 Інститут низьких температур і структурних досліджень
 ім. В. Тржебятівського Польської академії наук, Вроцлав
 Інститут загальної та неорганічної хімії
 ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ

Надійшла 11.01.2011

УДК 541.183

Ю.И. Тарасевич, Е.В. Аксененко, В.Е. Поляков

ВЫВОД ОБОБЩЕННОГО УРАВНЕНИЯ ЛЕНГМЮРА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ГИДРАТАЦИИ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ Mn-КЛИНОПТИЛОЛИТА

Предложено обобщение уравнения изотермы Ленгмюра для описания изотермы адсорбции в системе, в которой существует несколько типов адсорбционных центров, при допущении, что на каждом центре может адсорбироваться не более одной молекулы и взаимодействие между молекулами, адсорбированными на различных центрах, отсутствует. Уравнение применено к экспериментально измеренной изотерме адсорбции воды на активных центрах — ионах Mn^{2+} , локализованных в 8- и 10-членных каналах структуры клиноптилолита.

ВВЕДЕНИЕ. При обработке изотерм адсорбции и ионного обмена в координатах классического уравнения Ленгмюра адсорбция (ионный обмен) часто описывается двумя пересекающимися

прямыми с различным наклоном относительно оси абсцисс. Это может свидетельствовать о наличии на поверхности исследуемого вещества двух типов активных центров, характеризующихся раз-

© Ю.И. Тарасевич, Е.В. Аксененко, В.Е. Поляков, 2011

личной энергетикой.

Исследователи, как правило, определяли величины соответствующих коэффициентов уравнения Ленгмюра (предельной адсорбции a_m и энергетической константы b) независимо для каждого из этих двух линейных участков. Такой подход допустим лишь в случае, если энергия, соответствующая адсорбции на центрах первого типа (то есть в линейном участке изотермы, построенной в координатах уравнения Ленгмюра, соответствующем наименьшим значениям давления адсорбата) намного превосходит энергию адсорбции на центрах второго типа.

Такие случаи, однако, достаточно редки, и обычно адсорбция (ионный обмен) происходит таким образом, что заполнение центров второго типа вносит существенный вклад в общую величину заполнения уже в том интервале давлений адсорбата, в котором происходит преимущественное заполнение центров первого типа. Поэтому для описания такой конкурентной адсорбции (ионного обмена) необходимо обобщить уравнение Ленгмюра для учета наличия на исследуемой поверхности двух (а в общем случае — нескольких) типов центров, обладающих различной энергетикой.

Применимость такого подхода, предложенного в настоящей работе, продемонстрирована на примере изотермы адсорбции паров воды на Mn-форме клиноптилолита. Выбор исследуемой системы обусловлен практическим использованием этого адсорбента для целей промышленной очистки воды: ионы Mn^{2+} на поверхности такого модифицированного цеолита являются прекурсорами для получения связанного с поверхностью диоксида марганца — эффективного катализатора окисления ионов $Fe(II)$ и $Mn(II)$, содержащихся в артезианских водах.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ОБЪЕКТА ИССЛЕДОВАНИЯ. Для исследования использовали низкокремниевый клиноптилолитовый туф Сокирницкого месторождения (Украина) с содержанием клиноптилолита ~70 %. Емкость обмена клиноптилолитового туфа по сумме катионов (Ca^{2+} , Na^{2+} , K^{+}) составила 1.63 мг-экв/г на 1 г обезвоженного образца.

Адсорбционный эксперимент выполняли на адсорбционной приставке к микрокалориметру Кальве. Образец Mn-клиноптилолита, приготовленный по методике [1], предварительно обезгаживали при 320 °С до достижения устойчивого разрешения 10^{-4} Торр. Экспериментально измеренные

изотермы адсорбции и дифференциальной теплоты адсорбции представлены на рис. 1 и 2 соответственно.

Форма экспериментальной изотермы адсорбции воды на Mn-форме клиноптилолита (показана точками на рис. 1) типична для гидрофильных микропористых адсорбентов: крутой подъем при $p/p_S < 0.1$, обусловленный заполнением объема микропор адсорбированными молекулами воды, и небольшой подъем при $p/p_S > 0.8$, связанный с капиллярной конденсацией во вторичных мезопорах цеолитного адсорбента.

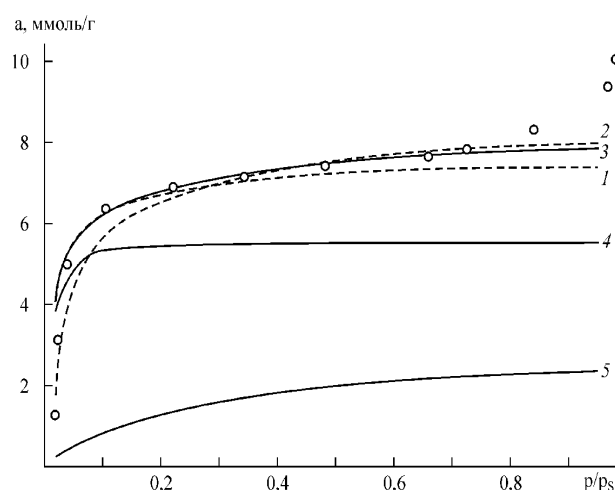


Рис. 1. Изотермы адсорбции воды на Mn-клиноптилолите при 26 °С: точки — экспериментальные значения; линии — результаты фитирования экспериментальной изотермы по классическому и обобщенному уравнениям Ленгмюра (подробно см. текст).

В начальной области термограммы (рис. 2) наблюдается незначительное уменьшение дифференциальной теплоты адсорбции с 92 до 84 кДж/моль ($p/p_S < 0.035$, $a = 4.7$ ммоль/г). Эти теплоты, по всей вероятности, связаны с гидратацией ионов Mn^{2+} без особого изменения их структурного положения в дегидратированном состоянии. Дальнейшее снижение теплоты адсорбции обусловлено внутрицеолитными процессами, в частности, диффузией обменных катионов из 8-членных в 10-членные каналы структуры [2]. Конкретнее, существенное снижение значений дифференциальных теплот адсорбции с 84 до 62 кДж/моль при $a = 4.5$ —6.5 ммоль/г мы связываем с затратами энергии на переход из более узких 8-членных каналов в более широкие 10-членные каналы структуры. Небольшой плоский отрезок кривой дифференциальной

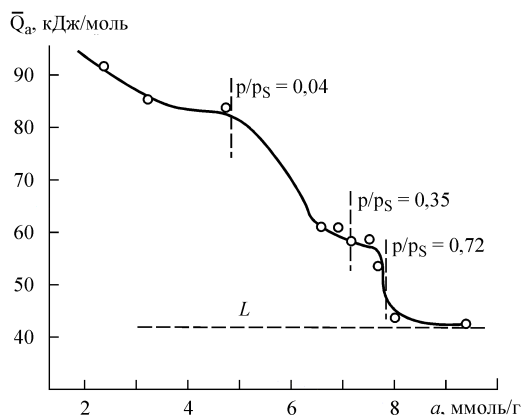


Рис. 2. Изотерма дифференциальной теплоты адсорбции воды при 26 °С на Мп-клиноптилолите: точки — экспериментальные значения; вертикальными штриховыми линиями показаны значения относительного давления, соответствующие значениям адсорбции; L — теплота конденсации.

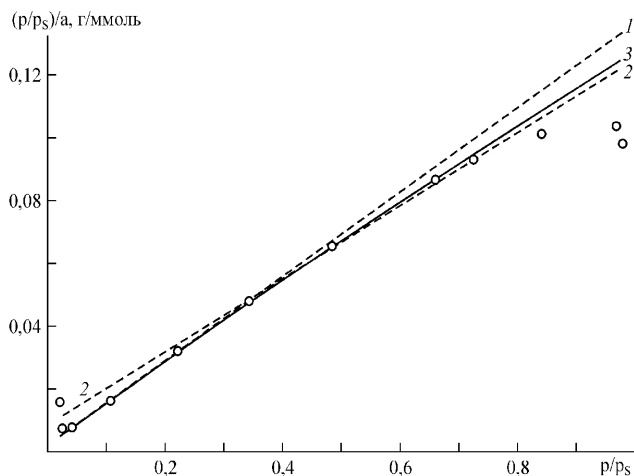


Рис. 3. Изотермы адсорбции воды на Мп-клиноптилолите при 26 °С в координатах уравнения Ленгмюра: точки — экспериментальные значения; 1 — результат фитирования экспериментальной изотермы по классическому уравнению Ленгмюра в интервале $0.04 < p/p_S < 0.35$; 2 — в интервале $0.35 < p/p_S < 0.72$; 3 — по предложенному обобщенному уравнению Ленгмюра.

теплоты при $a = 6.5\text{—}7.5$ ммоль/г, вероятнее всего, соответствует процессу присоединения к иону Mn^{2+} дополнительных молекул воды и образованию аквакомплекса $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_{14}]^{2+}$ в центре десятичного канала. Дальнейшее резкое снижение теплоты связано с капиллярной конденсацией во вторичных мезопорах клиноптилолита.

Применение стандартного подхода, основан-

ного на классическом уравнении Ленгмюра, для количественной оценки числа и энергетических характеристик указанных выше центров гидратации неадекватно, поскольку адсорбция молекул воды происходит конкурентно на нескольких типах центров. Это иллюстрируется приведенными на рис. 3 штриховыми прямыми 1 и 2, построенными в координатах уравнения Ленгмюра [3]:

$$\frac{a}{a_m} = \frac{bz}{1 + bz} \quad (1)$$

путем спрямления участков изотермы в интервалах $0.04 < p/p_S < 0.35$ и $0.35 < p/p_S < 0.72$ соответствующих адсорбции молекул воды в 8- и 10-членных каналах структуры. В уравнении (1) a — адсорбция; a_m — предельная адсорбция; b — энергетический коэффициент; $z = p/p_S$ — относительное давление адсорбата, где p — давление адсорбата, p_S — давление насыщения. Полученные таким образом значения характеристических коэффициентов уравнения (1) составили: $a_m = 7.5$ ммоль/г, $b = 50.1$ и $a_m = 8.7$ ммоль/г, $b = 12.5$ в первом и втором интервале соответственно. Однако такая процедура не является самосогласованной, что следует из рис. 1: штриховые кривые 1 и 2, полученные фитированием экспериментальной изотермы по обычному уравнению Ленгмюра в указанных выше интервалах относительных давлений соответственно, удовлетворительно описывают изотерму в “своем” интервале, но существенно отличаются от экспериментальных значений в другом интервале. Поэтому нами предложен подход для оценки адсорбционных характеристик нескольких типов активных центров, основанный на обобщении классического уравнения Ленгмюра.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ВЫВОД ОБОБЩЕННОГО УРАВНЕНИЯ ИЗОТЕРМЫ ЛЕНГМЮРА. Будем считать, что на поверхности существует несколько типов центров адсорбции, отличающихся по своим энергетическим характеристикам. Рассмотрим систему, состоящую из N_i адсорбционных центров каждого i -го типа ($i = 1, \dots, n$), причем полное число таких центров составляет N :

$$\sum_{i=1}^n N_i = N \quad (2)$$

или, вводя величины относительного количества центров различных типов на поверхности:

$$\alpha_i = \frac{N_i}{N}, \quad \sum_{i=1}^n \alpha_i = 1. \quad (3)$$

В соответствии с допущениями, используемыми при выводе классического уравнения Ленгмюра для изотермы локализованной адсорбции (см., например, [4]), будем считать, что на каждом центре может адсорбироваться не более одной молекулы, и молекулы, адсорбированные на разных центрах, не взаимодействуют между собой. Тогда, используя стандартный подход, основанный на представлении большой статистической суммы в виде производящей функции, генерирующей канонические статистические суммы (см. [4, 5]), можно представить большую статистическую сумму такой системы в виде:

$$\Xi_N = \prod_{i=1}^n \left[(1 + b_i z)^{N_i} \right], \quad (4)$$

где b_i — характеристические величины, учитывающие вклад энергии адсорбции на центрах i -го типа E_i в статистическую сумму:

$$b_i = \exp\{\mu_{0i}/RT\} \cdot \exp(-E_i/RT). \quad (5)$$

Здесь величины μ_{0i} учитывают изменения канонической статистической суммы системы, состоящей из изолированной молекулы адсорбата и изолированного адсорбционного центра i -го типа, при образовании адсорбционного комплекса “молекула + адсорбционный центр”, обусловленные изменениями колебательных, вращательных и внутренних электронных степеней свободы. Если принять (в этом приближении) систему адсорбата идеальной, то абсолютная активность равна относительному давлению адсорбата:

$$z = p/p_S, \quad (6)$$

где p_S — давление насыщения.

Формально приписывая каждому типу центров свою абсолютную активность z_i (см. [4, 6]), можно определить коэффициенты заполнения центров i -го типа θ_i :

$$\theta_i = \frac{\partial \ln \Xi_N}{\partial \ln z_i} = \frac{b_i z_i}{1 + b_i z_i}. \quad (7)$$

Тогда, поскольку в системе присутствует адсорбат только одного типа (все $z_i = z$), полный коэффициент заполнения, то есть адсорбция, нормированная на максимальную адсорбцию в системе n типов адсорбционных центров, составит:

$$\theta = \frac{a}{a_m} = \sum_{i=1}^n \alpha_i \theta_i = \sum_{i=1}^n \left(\alpha_i \frac{b_i z}{1 + b_i z} \right). \quad (8)$$

Таким образом, уравнение (8), совместно с ура-

внением (3), описывает изотерму адсорбции Ленгмюровского вида для системы n типов адсорбционных центров. Кроме того, по значениям характеристических величин b_i возможно оценить относительные энергии адсорбции на центрах различного типа (i и j), поскольку из уравнения (5) следует, что

$$E_i - E_j = -RT[\ln(b_i/b_j) - (\mu_{0i} - \mu_{0j})] \approx \approx -RT \ln(b_i/b_j). \quad (9)$$

Оценку по уравнению (9) можно использовать, если считать, что величины μ_{0i} приблизительно одинаковы для различных типов адсорбционных центров.

Очевидно, что в двух предельных случаях уравнение (8) переходит в классическое уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра (1): если в системе присутствуют только центры одного типа, то есть $n=1$, $b_1=b$ (а); либо все n типов адсорбционных центров эквивалентны: все $\alpha_i = \alpha = 1/n$ и все $b_i = b$ равны между собой (б).

Система уравнений (3), (8) зависит от $2n$ параметров: a_m , α_i ($i = 1, \dots, n-1$) и b_i ($i = 1, \dots, n$). В принципе, оценивая по экспериментальным данным величину предельной адсорбции a_m , и варьируя эти параметры, можно фитировать экспериментальную изотерму. Практически, учитывая тот факт, что экспериментальные данные неизбежно содержат погрешности, такое фитирование можно выполнить лишь для систем с небольшим числом типов адсорбционных центров.

ПРОЦЕДУРА, РЕЗУЛЬТАТЫ ФИТИРОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ. Выше было указано, что центрами адсорбции воды в структуре Mn-клинооптилолита являются преимущественно катионы Mn^{2+} , локализованные в 8- и 10-членных каналах, и лишь незначительную долю составляют катионы, расположенные в иных структурных позициях. Поэтому для дальнейшего рассмотрения мы ограничимся системой двух типов адсорбционных центров ($n=2$, $\alpha_2 = 1 - \alpha_1$). Для этой системы обобщенное уравнение Ленгмюра (8) имеет вид:

$$a = a_m z \left[\frac{\alpha_1 b_1}{1 + b_1 z} + \frac{(1 - \alpha_1) b_2}{1 + b_2 z} \right] \quad (10)$$

либо, в стандартных координатах уравнения Ленгмюра $\{(z/a); z\}$:

$$\frac{z}{a} = \frac{1}{a_m} \frac{(1 + b_1 z)(1 + b_2 z)}{\alpha_1 b_1 + (1 - \alpha_1) b_2 + b_1 b_2 z}. \quad (11)$$

Для фитирования экспериментальной изотермы по обобщенному уравнению (10) на персональном компьютере был имплементирован метод наименьших квадратов в соответствии с алгоритмом, приведенным в работе [7]. Значения параметров составили: $a_m=8.5$ ммоль/г; $\alpha_1=0.65$; $b_1=1.9 \cdot 10^2$; $b_2=4.0$. Из рис. 1 и 3 (кривые 3) следует, что результат фитирования существенно лучше описывает экспериментальную изотерму в обоих указанных выше интервалах. Также на рис. 1 приведены “парциальные” адсорбции на каждом из двух упомянутых выше типов центров (кривые 4 и 5 соответственно). Видно, что адсорбция на центрах первого типа возрастает почти исключительно в первом интервале относительных давлений и остается практически неизменной при $p/p_S > 0.35$. Адсорбция на центрах второго типа плавно растет во всем интервале относительных давлений.

Следует отметить, что вычисленные по обобщенному уравнению Ленгмюра значения b_1 и b_2 существенно отличаются от указанных выше значений, рассчитанных по классическому уравнению Ленгмюра. Также найденные по приведенным выше величинам “парциальные” значения предельных адсорбций $a_{mi} = a_m \cdot \alpha_i$ составляют 5.5 и 3.0 ммоль/г для первого и второго интервала соответственно, что существенно отличается от значений, полученных фитированием изотермы в каждом из участков по классическому уравнению Ленгмюра. Сумма этих величин близка к предельной величине адсорбции, оцененной по теории объемного заполнения М.М.Дубинина.

По соотношению (9) можно оценить разницу энергий адсорбции молекулы воды на центрах двух типов: $E_1 - E_2 \approx -10$ кДж/моль. Эту величину можно сравнить с приведенными выше экспериментальными значениями дифференциальных теплот адсорбции в первом и втором интервале. Разница между этими экспериментальными значениями составляет 22 кДж/моль, что вдвое превосходит величину, найденную по предложенному обобщенному уравнению Ленгмюра. Причина такого несовпадения, очевидно, состоит в том, что обобщенное уравнение Ленгмюра описывает мономолекулярную адсорбцию, а фактически в местах локализации катионов могут образовываться аквакомплексы, то есть микрокластеры, состоящие из нескольких молекул воды. Для описания обусловленных этим фактором эффектов необходимо, во-первых, дальнейшее обобщение уравнения для уче-

та взаимодействий молекул внутри кластера и взаимодействий молекул кластера с адсорбционным центром, и, во-вторых, практическое определение соответствующих энергетических факторов путем квантово-химических расчетов. Такой подход для системы с центрами адсорбции только одного типа был разработан нами в работах [8, 9]. Отметим, что энергия водородных связей, образующихся между молекулами воды в адсорбированных микрокластерах, по порядку величины составляет 10 кДж/моль, что численно поясняет указанное выше несовпадение.

ВЫВОДЫ. Представлен молекулярно-статистический вывод обобщенного уравнения Ленгмюра, описывающего изотерму адсорбции в системе, в которой существуют несколько типов адсорбционных центров, в допущениях, что на каждом центре может адсорбироваться не более одной молекулы, и взаимодействие между молекулами, адсорбированными на различных центрах, отсутствует. Предложенное уравнение применено к экспериментально измеренной изотерме адсорбции воды на активных центрах — ионах Mn^{2+} , локализованных в 8- и 10-членных каналах структуры клиноптилолита. Показано, что это уравнение значительно лучше, чем классическое уравнение Ленгмюра, описывает адсорбцию воды в такой системе. Оцененные по предложенному уравнению энергетические параметры адсорбции удовлетворительно согласуются с данными калориметрического эксперимента.

РЕЗЮМЕ. Запропоновано узагальнення рівняння ізотермі Ленгмюра для опису ізотермі адсорбції в системі, в якій існують кілька типів адсорбційних центрів, у припущенні, що на кожному центрі може бути адсорбовано не більше однієї молекули, і взаємодія між молекулами, адсорбованими на різних центрах, відсутня. Рівняння застосовано до експериментально виміряної ізотермі адсорбції води на активних центрах — іонах Mn^{2+} , локалізованих у 8- і 10-члених каналах структури кліноптилоліту.

SUMMARY. The generalised Langmuir isotherm equation is proposed for the description of adsorption isotherm in the system which consists of several types of adsorption centres, assuming that each centre can accommodate at most one molecule, and the molecules adsorbed on different centres do not interact with each other. The proposed equation is applied to the experimental adsorption isotherm of water on the active centres — Mn^{2+} ions localised in the 8- and 10-member channels of the Clinoptilolite structure.

1. Тарасевич Ю.И., Руденко В.М., Поляков В.Е. // Укр. хим. журн. -1981. -**47**, № 6. -С. 603—609.
2. Godelitsas A., Armbruster T. // Micropor. Mesopor. Mater. -2003. -**61**, № 1–3. -Р. 3—24.
3. Adamson A.W., Gast A.P. Physical Chemistry of Surfaces. -New York: Wiley, 1997.
4. Хилл Т.Л. Статистическая механика. -М.: Изд-во иностр. лит., 1960.
5. McQuarrie D.A. Statistical Mechanics. -New York: Harper & Row, 1976.
6. Шулепов Ю.В., Аксененко Е.В. Решеточный газ. Введение в теорию и избранные приложения. - Киев: Наук. думка, 1981.
7. Press W.H., Teukolsky S.A., Vetterling W.T., Flannery B.P. Numerical Recipes. -Cambridge: Cambridge University Press, 2007.
8. Тарасевич Ю.И., Аксененко Е.В. // Теорет. и эксперимент. химия. -2005. -**41**, № 5. -С. 283—289.
9. Тарасевич Ю.И., Аксененко Е.В., Бондаренко С.В., Жукова А.И. // Там же. -2007. -**43**, № 8. -С. 176—182.

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В. Думанского НАН Украины, Киев

Поступила 30.12.2010

УДК 546.98–544.174.2

С.Н. Шишкина, Р.Л. Галаган, Б.Ф. Минаев

УФ-СПЕКТРОСКОПИЯ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ХЕМОСОРБЦИОННОГО КОМПЛЕКСА ПАЛЛАДИЙ (II) ГИДРОКСИДА С ЦИТРАТ-ИОНОМ

Предложен трехстадийный метод получения полиметаллических нанокомпозитов на основе палладия, включающий получение стабилизированного цитратом коллоидного раствора $\text{Pd}(\text{OH})_2$; коагуляцию коллоида ионами переходных металлов; термическое разложение полученного осадка. С целью определения возможности образования металлических наночастиц палладия на первой стадии рассчитаны их УФ-спектры поглощения в рамках классической теории Ми. Поскольку восстановление Pd^{2+} на данной стадии не подтверждено ни в литературе, ни проведенными расчетами, нами предложена модель хемосорбционного комплекса гидроксида палладия с цитрат-ионом. Электронный спектр гидроксида палладия, рассчитанный в рамках метода TD-DFT, аналогичен по форме экспериментальной кривой. Представлен анализ разрешенных по спину одноэлектронных переходов, характеризующих поглощение в областях максимумов на УФ-спектре исследуемого раствора.

Селективность и специфичность действия катализаторов на основе палладия широко известны. Металлический палладий и его комплексы являются катализаторами многих органических реакций, соединения палладия выступают в роли промежуточных продуктов в разнообразных органических синтезах [1]. Нельзя недооценивать значение палладия в катализе окислительно-восстановительных реакций в топливных элементах, в устройствах для доокисления оксидов азота и углерода (II). Палладий в этих и многих других процессах обычно используют в виде металлических наночастиц или композитов, включающих другие переходные металлы. Последние имеют ряд преимуществ в сравнении с однокомпонентными: они часто проявляют большую каталитическую активность и селективность, при этом введение в состав наночастицы другого металла или металлов повышает их устойчивость к химическим отравле-

ниям и механическому истиранию. Разработка методов синтеза таких частиц и исследование их свойств является актуальной задачей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. В основу синтеза положена известная методика восстановления палладия из раствора его солей цитрат-анионом. Авторами [2, 3] показано, что при длительном нагревании водного раствора соли палладия с натрий цитратом происходит окислительно-восстановительная реакция, в результате которой палладий-катион восстанавливается до металлического палладия в виде наночастиц. Отличием разработанной нами методики от известных в литературе является введение стехиометрического количества щелочи и отсутствие длительного нагревания реакционной смеси. По нашему мнению, такая модификация методики позволяет получать не восстановленный металл, а коллоидный раствор гидроксида палладия, стабилизированный цитрат-ани-