

мулы $M(CO)_5I$ (где $M = Re, Tc$) позволяют рассматривать их как удобные исходные соединения для получения сложных органометаллических производных на основе карбониллов рения и технеция. Также становится более доступным синтез соединений рения и технеция в промежуточных степенях окисления.

РЕЗЮМЕ. Розроблено новий метод синтезу реній (I) пентакарбонійодиду шляхом відновлення калій перрентату в умовах відкритої системи. Відновлення проводили натрій гіпофосфітом у суміші йодистоводневої та мурашиної кислот. Склад і будову цільового продукту встановлено методами ІЧ-спектроскопії та елементного аналізу.

SUMMARY. The new method of synthesis rhenium (I) pentacarbonyl iodide is developed by the reduction of potassium perrhenate in the conditions of the "open system". The reductions carry out by the sodium hypophosphite in the mixture of hydroiodic and formic acids. Composition and structure of having a special purpose product is set by the methods of IR-spectroscopy and element analysis.

1. *Hieber W., Schulten H.* // *Z. Anorg. Allgem. Chem.* -1939. -**243**, № 2. -P. 164—173.
2. *Штеменко А.В., Тихонов В.И., Матросов А.С.* // *Вопросы химии и хим. технол.* -2000. -№ 2. -С. 24—29.

Украинский государственный химико-технологический университет, Днепропетровск

3. *Сыркин В.Г.* CVD-метод. Химическая парофазная металлизация. -М.: Наука, 2000.
4. *Kenneth Kam-WingLo, Ka-Shing Sze, Keith Hing-Kit Tsang, Nianyong Zhu* // *Organometallics.* -2007. -**26**. -P. 3440—3447.
5. *Coppo P., Duati M., Kozhevnikov V.N. et al.* // *Angew. Chem., Int. Ed.* -2005. -**44**, № 12. -P. 1806—1810.
6. *Pope S.J.A., Benjamin J.C., Faulkner S., Laye H.* // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* -2005. -№ 8. -P. 1482—1490.
7. *Брауэр Т.* Руководство по неорганическому синтезу. -М.: Мир, 1986. -Т. 6. -С. 2062.
8. *Штеменко А.В., Бовыкин Б.А., Скидан Н.А.* Синтез пентакарбонилгалогенидов технеция (I) // *Укр. хим. журн.* -1995. -**61**, № 11. -С. 11—14.
9. *Шаповал А.Н., Штеменко А.В.* // *Вопросы химии и хим. технол.* -2005. -№ 3. -С. 32, 33.
10. *Tuck D.G., Walters R.M., Hoodhouse E.* // *J. Chem. and Ind.* -1963. -**32**, № 5. -P. 1352.
11. *Briscoe H.V.A., Robinson P.L., Rudge A.J.* // *J. Chem. Soc. (London).* -1931. -№ 9. -P. 3218.
12. *Biltz W.* // *Z. Anorg. Chem.* -1937. -**234**, № 2. -P. 142—149.
13. *Kariuki D.N., Kettle S.F.* // *Inorg. Chem.* -1978. -17, № 4. -P. 1018—1022.
14. *Мирославов А.Е., Сидоренко Г.В., Борисова И.В. и др.* // *Радиохимия.* -1990. -№ 6. -С. 14—21.
15. *Шаповал А.Н., Бобухов Д.В., Штеменко А.В.* // *Вопросы химии и хим. технол.* -2007. -№ 5. -С. 35—39.
16. *Гиллебрандт В.Ф., Лендель Г.Э.* Практическое руководство по неорганическому анализу. -М.: Химия, 1966. -С. 817.

Поступила 31.01.2008

УДК 544.723

Ю.И. Тарасевич, Г.Н. Малыш

ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ ТАЛЬКА

Показано, что базальные и боковые грани кристаллов талька обладают различной энергетикой. Гидрофильность боковых граней кристаллов талька обеспечивают принадлежащие им активные центры. Поверхность базальных граней с ее инертными силоксановыми связями гидрофобна. Определены основные физико-химические и термодинамические характеристики боковых и базальных граней кристаллов талька.

Тальк в научных и технологических исследованиях рассматривается как типичный гидрофобный материал [1, 2]. Соответственно он нашел широкое применение в качестве наполнителя полимерных сред [3], при производстве лекарственных препаратов [4], в парфюмерно-косметической промышленности [5, 6].

По данным различных источников контактный угол смачивания талька водой θ , который служит мерой его гидрофильно-гидрофобных свойств, изменяется в довольно широких пределах от 90° [2] до 69° [7]. Это говорит о том, что на поверхности талька наряду с гидрофобными участками имеются и гидрофильные, то есть поверхность талька

© Ю.И. Тарасевич, Г.Н. Малыш, 2008

энергетически неоднородна.

Цель настоящей работы состоит в том, чтобы установить структурную причину энергетической неоднородности поверхности этого слоистого силиката, найти соотношение участков двух типов и на основании адсорбционных и calorиметрических данных оценить их роль в формировании суммарных свойств поверхности талька.

В качестве объектов исследования использовался тальк из северо-восточной провинции Хейлунцзян (КНР) и два образца палыгорскита из Черкасского месторождения глин (Украина) и месторождения Атапульгус (штат Джорджия, США). Чтобы присущие структуре палыгорскита цеолитные каналы размером 0.64×0.37 нм не влияли на физико-химические характеристики его внешней поверхности, образцы этого минерала подвергали предварительной термической обработке при 500°C . В результате происходит необратимый переход палыгорскит I \rightarrow палыгорскит II. В структуре последнего цеолитные каналы отсутствуют [8].

Удельную поверхность исследуемого образца талька определяли по данным низкотемпературной адсорбции паров азота (стандартная объемная адсорбционная установка ASAP 2000M фирмы Micromeritics, США) с использованием уравнения БЭТ.

Поверхность по БЭТ для двух образцов палыгорскита находили исходя из изотерм адсорбции паров бензола, измеренных при 20°C на лабораторной установке с кварцевыми пружинными весами Мак Бэна–Бакра. Эту установку также использовали для получения изотерм адсорбции паров воды при 20°C на всех трех исследуемых образцах. Их температура предварительного вакуумирования составляла 150°C , остаточное давление паров и газов в установке — $1.3 \cdot 10^{-2}$ Па, чувствительность кварцевых спиралей 1 мг/мм. При расчете поверхностей исследуемых образцов использовали стандартные молекулярные площадки для азота ($\omega = 0.162 \text{ нм}^2$) и бензола

($\omega = 0.40 \text{ нм}^2$).

Суммарные интегральные теплоты смачивания сорбентов водой находили с помощью микрокалориметра Кальве фирмы Setaram (Франция) по методике [9]. Удельную теплоту смачивания сорбентов определяли как $q = Q/\Sigma$, где Σ — удельная поверхность по азоту или бензолу.

На рис. 1 представлена структурная схема трехслойного (типа 2:1) триоктаэдрического (все октаэдрические позиции структуры минерала заполнены катионами Mg^{2+}) слоистого силиката талька. Его базальные грани представлены силоксановыми группами, заряд на атомах кислорода которых полностью скомпенсирован атомами кремния. Лишь в случае гетеровалентного изоморфизма $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Si}^{4+}$ в тетраэдрических сетках структуры атомы кислорода базальных граней слоистых силикатов приобретают отрицательный заряд, который компенсируется обменными катионами. Однако такой изоморфизм характерен для триоктаэдрического слоистого силиката вермикулита, но не талька [10]. В результате молекулы воды слабо взаимодействуют с атомами кислорода базальных граней кристаллов талька, и контактный угол смачивания вода—базальные грани этого минерала, измеренный на воздухе, состав-

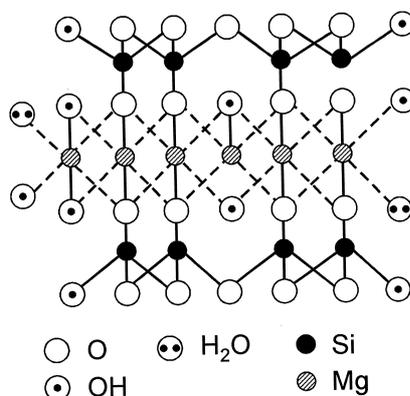


Рис. 1. Структурная схема талька.

Т а б л и ц а 1

Адсорбционные свойства природного талька и термически обработанных при 500°C образцов палыгорскита

Минерал	$\Sigma(\text{N}_2)$	$\Sigma(\text{C}_6\text{H}_6)$	Вода			
	$\text{м}^2/\text{г}$		a_m , ммоль/г	ω , нм^2	Q , Дж/г	q , мДж/ м^2
Тальк китайский	5.1	—	0.05	0.17	0.99	194
Палыгорскит украинский	—	123	2.0	0.102	59.0	480
Палыгорскит американский	—	70	1.23	0.095	—	—

ляет $\theta_a=80^\circ$ [2].

В результате разрыва связей Si–O–Si и Mg–O–Mg в тетраэдрических и октаэдрических сетках кристаллов талька на боковых его гранях появляются координационно ненасыщенные атомы кремния и магния, которые достраивают свои координационные полиэдры гидроксильными группами и молекулами воды (см. рис. 1). Свойства таких гидроксильных групп детально рассмотрены в монографии [10].

Для настоящего обсуждения важно, что строение боковых граней кристаллов талька практически повторяет строение поверхности слоистоленточного силиката палыгорскита [11]. Поэтому зная долю боковых граней кристаллов талька (15 % [12]) в его общей поверхности и сорбционно-гидрофильные характеристики палыгорскита, отнесенные к 1 м^2 его поверхности, можно с использованием метода аналогий вычленив из общей изотермы адсорбции паров воды на тальке ту часть, которая обязана сорбции на боковых гранях его кристаллов.

Данные, представленные в табл. 1, показывают, что термически обработанные палыгорскиты, так же, как и их природные образцы [8], являются гидрофильными материалами. Об этом свидетельствует поверхность ω , приходящаяся на одну молекулу H_2O (“посадочная площадка”) в условном монослое, близкая к значению $\omega=0.108 \text{ нм}^2$ при плотной упаковке молекул воды, и значение $q=480 \text{ мДж/м}^2$, существенно превышающее теплоту фазового перехода пар—жидкость $Q=118 \text{ мДж/м}^2$, которая разделяет гидрофильные и гидрофобные поверхности [13].

Значения $\omega=0.17 \text{ нм}^2$ и $q=194 \text{ мДж/м}^2$ (табл. 1) указывают на существенно меньшую гидрофильность поверхности талька. Оцененное с помощью объединенного уравнения Гиббса–Гельмгольца–Юнга значение контактного угла смачивания поверхности талька водой, определенное в ее насыщенных парах, составляет $\theta_v=73^\circ$ [14]. Все это свидетельствует о гидрофобно-слабогидрофильном характере суммарной поверхности этого минерала.

Начальный участок изотермы адсорбции паров воды на тальке выпуклый (рис. 2), характерный для взаимодействия первых молекул воды с гидрофильными группами. Как уже было отмечено ранее, такие группы находятся на поверхности боковых граней кристаллов талька $\Sigma_{\text{бок}}=0.15 \cdot \Sigma_{\text{общ}}=0.8 \text{ м}^2/\text{г}$.

Используя данные по удельной адсорбции воды на 1 м^2 поверхности термически обработанно-

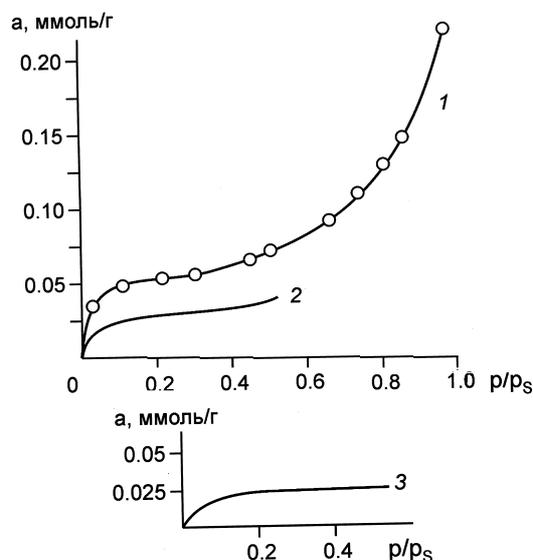


Рис. 2. Изотермы адсорбции паров воды при 20°C на тальке (1), его боковых (2) и базальных (3) гранях структуры.

го палыгорскита, мы построили изотерму адсорбции воды на боковых гранях кристаллов талька. Ее участок до относительных давлений $P/P_S=0.5$ представлен на кривой 2 рис. 2. Расчет $a(P/P_S)$ при более высоких значениях P/P_S нерационален, так как капиллярная конденсация в мезопорах палыгорскита искажает удельную адсорбцию воды на единице его поверхности и, конечно, будет искажать результаты адсорбции на боковых гранях кристаллов талька.

Расчет по уравнению БЭТ адсорбционной кривой для боковых граней дает величину $a_m=0.015 \text{ ммоль/г}$. Деление $\Sigma_{\text{бок}}=0.8 \text{ м}^2/\text{г}$ на это значение дает величину $\omega=0.09 \text{ нм}^2$, близкую к $\omega=0.08 \text{ нм}^2$, характерной для высокогидрофильного Са-каолинита [10]. Более низкие по сравнению с $\omega=0.108 \text{ нм}^2$ величины посадочных площадок для Са-каолинита и боковых граней кристаллов талька связаны с кластерной адсорбцией первых молекул воды на гидрофильных центрах поверхности [15].

По разности между общей изотермой и изотермой, характерной для боковых граней, была рассчитана изотерма адсорбции паров воды на базальных гранях кристаллов талька (рис. 2, кривая 3). Ее обработка в координатах уравнения БЭТ дает величину $a_m=0.025 \text{ ммоль/г}$ и, соответственно, значение $\omega=0.29 \text{ нм}^2$, характерное также для гидрофобного октадециламмониевого каолинита [16].

Пользуясь физико-химическим аппаратом, разработанным для оценки термодинамических

Характеристики	Боковые грани	Базальные грани
Поверхность по адсорбции азота Σ , м ² /г	0.8	4.3
Площадка, занимаемая молекулой воды в условном монослое по БЭТ, ω , нм ²	0.09	0.29
Удельная теплота смачивания водой q , мДж/м ²	480	144
Контактный угол смачивания в насыщенных парах воды θ_V , град	23	80
Поверхностная свободная энергия σ_S , мДж/м ²	480	127
Избыточная поверхностная энтальпия H_S , мДж/м ²	535	196
Избыточная поверхностная энтропия S_S , мДж/(м ² ·К)	0.19	0.24

характеристик гидрофобных и гидрофильных поверхностей [1, 16], а также уравнением Касси [17], были оценены свойства боковых и базальных поверхностей кристаллов талька. Они представлены в табл. 2. Видны ярко выраженный гидрофильный характер поверхности боковых граней и, наоборот, гидрофобность базальных граней кристаллов талька. На это, например, указывает низкая поверхностная свободная энергия $\sigma_S = 127$ мДж/м² базальных граней, характерная для гидрофобных низкоэнергетических поверхностей с $\sigma_S < 100\text{—}150$ мДж/м² [1]. Величина $\theta_V = 80^\circ$ (см. табл. 2) для базальных граней также присуща гидрофобным поверхностям [13]. Полученное значение совпадает с результатами определения θ в работах [18, 19].

Таким образом, приведенные в настоящей статье данные показывают, что базальные и боковые грани кристаллов талька различаются по своей энергетике. Свойства активных центров боковых граней делают последние гидрофильными. Поверхность базальных граней с ее инертными силоксановыми связями гидрофобна. Поскольку тальк обладает слоистой структурой и поверхность его базальных граней существенно превосходит поверхность боковых, то технологически тальк ведет себя преимущественно как гидрофобный материал.

РЕЗЮМЕ. Показано, що базальні та бічні грані кристалів тальку характеризуються різною енергетикою. Гідрофільність бічних граней обумовлюється наявністю на ній активних центрів. Поверхня базальних граней з інертними силоксановими зв'язками є гідрофобною. Визначено основні фізико-хімічні та термодинамічні характеристики бічних і базальних граней кристалів талька.

SUMMARY. It is shown that basal and side faces of talc crystals exhibit different energetics. The hydrophilicity of side faces is caused by the active centres located thereon. The surface of basal faces which possess inert siloxane bonds is hydrophobic. Main physicochemical and thermodynamic characteristics of basal and side faces of talc crystals are determined.

1. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. -М.: Химия, 1975.
2. Стрельцын Г.С. // Коллоид. журн. -1968. -**30**, № 4. -С. 592—595.
3. Тараканов О.Г., Шапов И.В., Альперн В.Д. Наполненные пенопласты. -М.: Химия, 1989.
4. Сало Д.П., Овчаренко Ф.Д., Круглицкий Н.Н. Высокодисперсные минералы в фармации и медицине. -Киев: Наук. думка, 1969.
5. Каспаров Г.Н. Парфюмерно-косметическое руководство. - М.: Агропромиздат, 1989.
6. Вилламо Х. Косметическая химия. -М.: Мир, 1990.
7. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. -М.: Химия, 1989.
8. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. -Киев: Наук. думка, 1975.
9. Поляков В.Е., Полякова И.Г., Тарасевич Ю.И. // Коллоид. журн. -1976. -**38**, № 1. -С. 188—191.
10. Тарасевич Ю.И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов. -Киев: Наук. думка, 1988.
11. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. -Киев: Наук. думка, 1981.
12. Okuda S., Inoue K., Williamson W.O. // Proc. Internat. Conf. (Tokyo, Sept. 1969). -Jerusalem: Israel Univ. Press., 1969. -Vol. 1. -P. 31—41.
13. Тарасевич Ю.И. // Теорет. и эксперим. химия. -1993. -**29**, № 2. -С. 100—115.
14. Тарасевич Ю.И. // Коллоид. журн. -2007. -**69**, № 2. -С. 235—243.
15. Тарасевич Ю.И., Аксененко Е.В., Бондаренко С.В., Жукова А.И. // Теорет. и эксперим. химия. -2007. -**43**, № 3. -С. 176—182.
16. Тарасевич Ю.И. // Там же. -2006. -**42**, № 3. -С. 133—149.