

ции и исследования различных биообъектов, а также для синтеза новых наноматериалов.

**РЕЗЮМЕ.** Методами ІЧ-спектроскопії і термічного аналізу вивчено термічну стійкість кремнійорганічних нанокластерів на поверхні високодисперсного кремнезему різного ступеня диметил- або триметилсиліювання. Запропоновано спосіб, який дозволяє регулювати ступінь гідрофобності поверхні шляхом варіювання температури і/або часу термообробки максимально гідрофобізованого кремнезему.

**SUMMARY.** Thermal stability of organosilicon nanoclusters on high-disperse silica surface of varied degree of dimethyl- or trimethylsilylation was studied by means of IR spectroscopy and thermal analysis methods. The technique allowing to regulate the degree of surface hydrophobicity via variation of temperature and/or time of thermal treatment of maximum hydrophobized silica is suggested.

1. Тертых В.А., Белякова Л.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. -К.: Наук. думка, 1991.
2. Чуйко А.А., Тертых В.А., Лобанов В.В. // Меди-

цинская химия и клиническое применение диоксида кремния / Под ред. академика НАН Украины А.А. Чуйко. -К.: Наук. думка, 2003. -С. 9—21.

3. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии / Под ред. Г.В. Лисичкина. -М.: Химия, 1986.
4. Barthel H. // Colloid. Surf. A. -1995. -101. -P. 217—226.
5. Воскресенский П.И. Техника лабораторных работ. -М.: Химия, 1973.
6. Dufrenne N.G., Blitz J.P., Meverden C.C. // Microchem. J. -1997. -55. -P. 192—199.
7. Кузема П.А., Мисчанчук Б.Г., Покровский В.А., Огенко В.М. // Укр. хим. журн. -2003. -69, № 8. -С. 103—107.
8. Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. -М.: Мир, 1969.
9. Богатырев В.М., Борисенко Н.В. // Журн. прикл. химии. -1999. -72, № 2. -С. 292—298.
10. Тертых В.А., Чуйко А.А., Мащенко В.М., Павлов В.В. // Журн. физ. химии. -1973. -47, № 1. -С. 158—163.
11. Чуйко А.А., Мащенко В.М., Хабер Н.В. и др. // Физ.-хим. механика и лиофильность дисп. систем. -1973. -№ 4. -С. 43—48.
12. Березин И.В., Клесов А. А. Практический курс химической и ферментативной кинетики. -М.: Изд-во Московского ун-та, 1976.

Институт химии поверхности НАН Украины, Киев  
Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского  
НАН Украины, Киев

Поступила 15.07.2005

УДК 541.49:541.183.2:546.59

**К.Б. Яцимирский, А.Н. Козачкова \***

## КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ТЕТРАХЛОРОАУРАТА (III) КАЛИЯ С ПОЛИМЕРНОСВЯЗАННЫМИ КРАУН-ЭФИРАМИ

Исследована хемосорбция золота (III) из водных растворов краун-эфиром ДБ18К6, иммобилизованным на поверхности полимерной матрицы. Изучено влияние кислотности раствора и природы добавляемой кислоты (HCl, HNO<sub>3</sub> и HClO<sub>4</sub>) на термодинамические параметры хемосорбции золота (III). Показано, что константа хемосорбции золота (III) полимерносвязанным ДБ18К6 уменьшается в ряду Cl<sup>-</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>. На основании сравнения результатов хемосорбции [AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup>] и изоэлектронных анионов [PdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>] и [PtCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>] полимерносвязанным краун-эфиром ДБ18К6 установлено, что степень связывания металла увеличивается в ряду Pd (II) < Pt (II) < Au (III).

Данная работа представляет собой продолжение исследования хемосорбции солей благородных металлов полимерносвязанными краун-эфирами. Ранее нами было показано, что иммобилизованный на поверхности полимерной матрицы краун-эфир ДБ18К6 способен сорбировать комп-

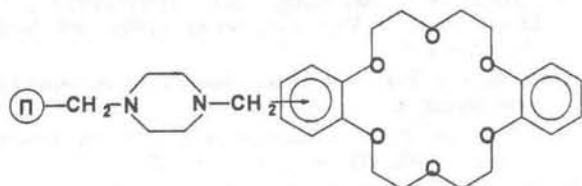
лексные галогениды палладия (II) и платины (II) из водных растворов [1—3]. Установлено, что в процессе взаимодействия образуются ионные ассоциаты иммобилизованного катиона [КДБ18К6<sup>+</sup>] с анионами [PdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>] и [PtCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>].

Цель данного исследования — изучить взаи-

\* К.Б. Яцимирский — академик НАН Украины (1964), А.Н. Козачкова — канд. хим. наук (1993).

модействие тетрахлоораурата (III) калия с полимерносвязанным краун-эфиром ДБ18К6, определить состав образующихся на поверхности полимерной матрицы комплексных соединений, получить термодинамические характеристики хемосорбции иммобилизованным на полимерной матрице краун-эфиром ДБ18К6 золотосодержащих анионов.

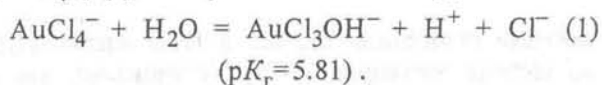
Полимерносвязанный краун-эфир ПДБ18К6 синтезировали в НПО Биолар (Олайне, Латвия) [4]:



где  $\textcircled{n}$  — сополимер стирола и дивинилбензола. Содержание краун-эфирных единиц в полимерном материале составляет  $0.79 \cdot 10^{-3}$  моль/г.

Взаимодействие  $\text{KAuCl}_4$  с ПДБ18К6 изучали так же, как и в случае  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$  и  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  [1], в стационарном режиме при встряхивании соответствующей навески полимерного материала с 4 мл водного раствора соли золота (III) различной концентрации при 20 °С. Смесь встряхивали при помощи лабораторного шейкера 358S. Концентрацию золота (III) в водных растворах определяли спектрофотометрически бромидным методом [5] ( $\lambda_{\text{max}} [\text{AuBr}_4^-]$  равна 380 нм). Для измерения оптической плотности растворов использовали спектрофотометр Specol 11. Количество связанного полимером золота (III) определяли по разности между исходной и остаточной концентрациями этого металла в водном растворе.

Известно, что в кислых водных растворах золото (III) находится в виде комплексных анионов, простейшим из которых является  $[\text{AuCl}_4^-]$ . При изучении взаимодействия полимерносвязанного краун-эфира с  $\text{KAuCl}_4$  в водном растворе необходимо учитывать процесс гидролиза аниона  $[\text{AuCl}_4^-]$  [6], который описывается уравнением:



Гидролиз иона  $[\text{AuCl}_4^-]$  отличается от взаимодействия с водой изоэлектронных ионов  $[\text{PdCl}_4^{2-}]$  и  $[\text{PtCl}_4^{2-}]$ . Замещая хлорид-ион во внутренней координационной сфере комплекса золота (III), молекула воды легко отщепляет протон. При этом образуется комплекс состава  $[\text{AuCl}_3\text{OH}^-]$ , тогда как при взаимодействии с водой  $[\text{PdCl}_4^{2-}]$  и  $[\text{PtCl}_4^{2-}]$  образуются устойчивые комплексы состава

$[\text{PdCl}_3\text{H}_2\text{O}^-]$  и  $[\text{PtCl}_3\text{H}_2\text{O}^-]$  соответственно. С целью предотвращения дальнейшего гидролиза  $[\text{AuCl}_4^-]$  во всех исследуемых системах поддерживалась кислотность 0.1 и 1.0 моль/л при добавлении соляной, азотной и хлорной кислот.

Время контакта фаз, необходимое для установления равновесия в гетерогенной системе, определяли на основании зависимости увеличения степени связывания ( $\alpha$ ) золота (III) из раствора за счет хемосорбции. Из данных рис. 1 видно, что за 4.5 ч при начальном соотношении металл : лиганд = 1:1 степень связывания золота (III) составляет 78.5 % для растворов с  $C_{\text{HCl}} = 0.1$  моль/л и 75.3 % для растворов с  $C_{\text{HCl}} = 1$  моль/л. В течение последующих полутора часов величина степени связывания золота (III) практически остается постоянной. С учетом значения константы гидролиза  $[\text{AuCl}_4^-]$  соотношение  $[\text{AuCl}_3\text{OH}^-]/[\text{AuCl}_4^-]$  составляет примерно  $1.55 \cdot 10^{-4}$  для растворов с  $C_{\text{HCl}} = 0.1$  моль/л и  $1.55 \cdot 10^{-6}$  для растворов с  $C_{\text{HCl}} = 1.0$  моль/л. Таким образом, в системах, содержащих 0.1 и 1 моль/л HCl, золото (III) находится практически полностью в виде  $[\text{AuCl}_4^-]$ , что и объясняет близкие значения зависимостей, приведенных на рис. 1.

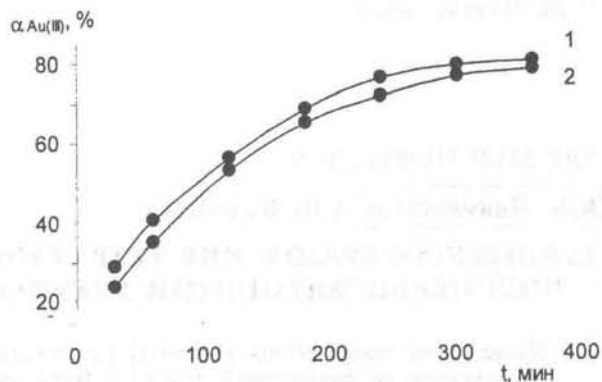
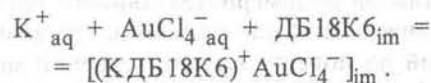


Рис. 1. Зависимость степени связывания ( $\alpha$ ) золота (III) из растворов с 0.1 (1) и 1 моль/л HCl (2) ПДБ18К6 от времени контакта фаз.  $C_{\text{Au(III)}}^0 = 4 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $m_{\text{ПДБ18К6}} = 0.0203$  г.

Хемосорбцию аниона  $[\text{AuCl}_4^-]$  можно представить в виде:



Из приведенной схемы следует, что для связывания однозарядного аниона  $[\text{AuCl}_4^-]$  и образования электронейтрального соединения необходим один иммобилизованный на поверхности катион состава  $[\text{КДБ18К6}^+]$ , тогда как двухзаряд-

ные анионы  $[PdCl_4^{2-}]$  и  $[PtCl_4^{2-}]$  координируются к двум однозарядным иммобилизованным на поверхности катионам с образованием соединения состава  $[(KDB18K6^+)_2MCl_4^{2-}]_{им}$ , где  $M = Pd(II), Pt(II)$ .

Для выяснения состава образующихся при хемосорбции золота (III) иммобилизованным ДБ18К6 комплексов, влияния кислотности и природы аниона на процесс сорбции была изучена зависимость поглощения золота (III) из водных растворов от исходной концентрации  $KAuCl_4$  ( $1.2 \cdot 10^{-3} - 4 \cdot 10^{-3}$  моль/л) при постоянном количестве краун-эфирных единиц ( $N_{КЭ} = 4 \cdot 10^{-5}$  моль) для систем, содержащих 0.1 и 1 моль/л растворы соляной, азотной и хлорной кислот. Как видно из таблицы, степень связывания золота (III) в системах с различной кислотностью составляет от 70.5 до 79.0 % при начальных соотношениях золото (III) : ДБ18К6 = 1:1 и намного превышает степень связывания палладия (II) и платины (II), которая при эквимолярных начальных концентрациях иммобилизованных краун-эфирных единиц и соли  $K_2MCl_4$  (где  $M = Pd(II), Pt(II)$ ) составляет 32.5 % для палладия (II) и 48.0 % для платины (II) [3].

Для всех изученных систем отношение молей хемосорбированного золота (III) к количеству молей краун-эфира не превышало значения 0.79. Это дает основание утверждать, что при хемосорбции золота (III) образуется комплекс, содержащий золото (III) и краун-эфир в соотношении 1:1.

Полученные данные о связывании  $KAuCl_4$  можно описать уравнением Лэнгмюра:

$$\theta/(1-\theta) = KC_{Au(III)}, \quad (2)$$

где  $\theta = a/a_{\infty}$ ,  $a$  и  $a_{\infty}$  — текущее и предельное количество хемосорбированного Au (III);  $C_{Au(III)}$

#### Величины хемосорбции золота (III) из водных растворов ПДБ18К6

Среда	$a \cdot 10^{-5}$ , моль Au (III)*	$a_{\infty} \cdot 10^{-5}$ , моль Au (III)	$K_{хем}$ , л/моль
0.1 моль/л HCl	1.26	1.40	9987 ± 1930
1.0 моль/л HCl	1.20	1.32	10310 ± 2873
0.1 моль/л HNO <sub>3</sub>	1.21	1.48	3907 ± 334
1.0 М HNO <sub>3</sub>	1.14	1.28	4878 ± 1001
0.1 моль/л HClO <sub>4</sub>	1.13	1.34	3482 ± 423

\* Au (III) хемосорбировано при соотношении Au (III) : ПДБ18К6 = 1:1;  $C_{Au(III)}^0 = 4 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $m_{ПДБ18К6} = 0.0203$  г.

— равновесная концентрация  $KAuCl_4$ , моль/л,  $K$  — константа хемосорбции.

Подставив в уравнение (2) значение  $\theta$ , после некоторых преобразований получаем:

$$1/a = 1/a_{\infty}(1 + 1/KC_{Au(III)}).$$

На рис. 2 в качестве примера приведены зависимости величин  $1/a$  от  $1/KC_{Au(III)}$ , полученные на основании линеаризации изотерм хемосорб-

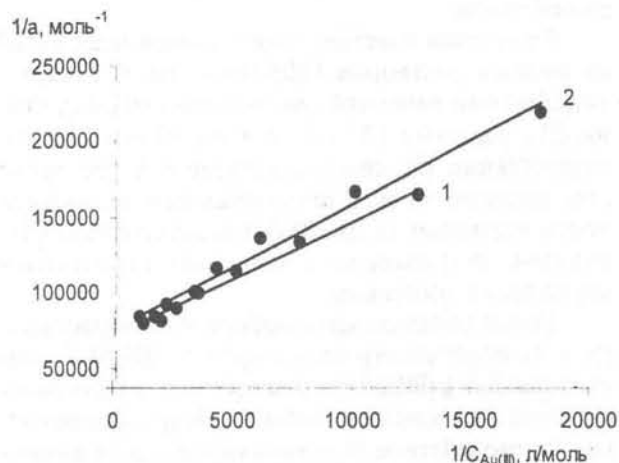


Рис. 2. Зависимость величины  $1/a$  от  $1/KC_{Au(III)}$  для систем  $KAuCl_4$ —ПДБ18К6 в 0.1 (1) и 1.0 моль/л HCl (2).  $C_{Au(III)} = 1.2 \cdot 10^{-3} - 4 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $N_{КЭ} = 4 \cdot 10^{-5}$  моль.

ции Au (III) из растворов соляной кислоты. Коэффициент корреляции для всех изученных систем составлял 0.982—0.991. Полученные при экстраполяции прямых на ось  $1/a$  предельные количества хемосорбированного Au (III) и рассчитанные константы хемосорбции приведены в таблице.

Как видно из таблицы, константа хемосорбции золота (III) полимерносвязанным ДБ18К6 из водных растворов, содержащих соляную, азотную или хлорную кислоты, уменьшается в ряду  $Cl^- > NO_3^- > ClO_4^-$ . Наибольшие значения константы хемосорбции получены для систем, содержащих соляную кислоту с концентрацией 0.1 и 1 моль/л. Это можно объяснить изменением соотношения концентраций частиц  $[AuCl_3OH^-]$  и  $[AuCl_4^-]$  в растворах в зависимости от концентрации хлорид-ионов. При увеличении концентрации хлорид-ионов в соответствии с равновесием (1) возрастает концентрация аниона  $[AuCl_4^-]$ . Можно предположить, что анион  $[AuCl_4^-]$  прочнее связывается с катионом  $[KDB18K6^+]$  по сравнению с  $[AuCl_3OH^-]$ . Косвенно это предположение подтверждается тем фактом, что увеличение константы сорбции наблюдается и при повышении концентрации про-

тонов, что, в свою очередь, также приводит к увеличению концентрации аниона  $[\text{AuCl}_4^-]$ .

Следует отметить, что с увеличением концентрации кислоты наблюдается незначительное уменьшение количества сорбированного золота (III). По всей видимости, при высоких концентрациях кислоты становится возможным конкурентное связывание иммобилизованным катионом  $[\text{КДБ18К6}^+]$  хлорид-, нитрат- и перхлор-анионов.

Сравнение констант хемосорбции золота (III) из водных растворов ПДБ18К6 (см. таблицу) с константами хемосорбции палладия (II) и платины (II), равными  $121 \pm 21$  и  $476 \pm 92$  моль<sup>-1</sup>·л соответственно [2], свидетельствует о более прочном связывании иммобилизованным на поверхности катионом  $[\text{КДБ18К6}^+]$  золотосодержащих анионов по сравнению с палладий- и платинусодержащими анионами.

Таким образом, хемосорбция иммобилизованным на поверхности краун-эфиром ДБ18К6 анионов  $[\text{PdCl}_4^{2-}]$ ,  $[\text{PtCl}_4^{2-}]$  и  $[\text{AuCl}_4^-]$  может быть представлена как многостадийное субстрат-рецепторное взаимодействие. В данном случае одной из важнейших является стадия образования рецептора, которая включает в себя внедрение иона калия в полость краун-эфира. В результате последующего ионного взаимодействия между образовавшимся рецептором — катионом  $[\text{КДБ18К6}^+]$  и субстратом — анионами  $[\text{PdCl}_4^{2-}]$ ,  $[\text{PtCl}_4^{2-}]$  и  $[\text{AuCl}_4^-]$  образуется сложное соединение состава полимер — краун-эфир — ион калия — комплексный палладий (II), платину (II) и золото (III) содержащий анион.

Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского  
НАН Украины, Киев

УДК 544.651.11; 544.653.22

V.V. Pototskaya, S.V. Volkov, A.A. Omel'chuk \*

## NATURE OF BISTABLE STATES IN THE CASE OF ANODIC DISSOLUTION OF METALS IN MULTICOMPONENT ELECTROLYTES

A theoretical model is proposed, which describes the mechanism of the anodic dissolution of metals in multicomponent electrolytes. The relation between chemical reaction and transport processes may give rise to two stable states in the electrochemical system. It has been shown that in the case of controlling the rate of the mass transfer process

\* V.V. Pototskaya (В.В. Потоцкая) — канд. хим. наук (1978); А.А. Omel'chuk (А.А. Омельчук) — докт. хим. наук (1991), работает с С.В. Волковым с 1978 г.

© V.V. Pototskaya, S.V. Volkov, A.A. Omel'chuk, 2005

РЕЗЮМЕ. Вивчено сорбцію золота (III) з водних розчинів краун-ефіром ДБ18К6, іммобілізованим на поверхні полімерної матриці. Досліджено вплив кислотності розчинів та природи кислоти, що додається ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  та  $\text{HClO}_4$ ), на термодинамічні параметри сорбції золота (III). Показано, що константа сорбції золота (III) полімернозв'язаним ДБ18К6 зменшується в ряду  $\text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{ClO}_4^-$ . На підставі порівняння результатів сорбції  $[\text{AuCl}_4^-]$  та ізоелектронних  $[\text{PdCl}_4^{2-}]$  та  $[\text{PtCl}_4^{2-}]$  полімернозв'язаним краун-ефіром ДБ18К6 встановлено, що ступінь зв'язування металу збільшується в ряду  $\text{Pd (II)} < \text{Pt (II)} < \text{Au (III)}$ .

SUMMARY. Gold (III) chemisorption into polymer-supported crown-ester DB18C6 from aqueous solution has been investigated. Influence of solution acidity as well as nature of added acid ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  or  $\text{HClO}_4$ ) upon thermodynamic parameters of gold (III) chemisorption have been studied. It has been shown that the constant of gold (III) chemisorption with polymer-supported DB18C6 decreases in the row  $\text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{ClO}_4^-$ . On the grounds of comparison of chemisorption results of  $[\text{AuCl}_4^-]$  and isoelectronic  $[\text{PdCl}_4^{2-}]$  and  $[\text{PtCl}_4^{2-}]$  by polymer-supported DB18C6 it may be concluded, that metal sorption level increases in the row  $\text{Pd (II)} < \text{Pt (II)} < \text{Au (III)}$ .

1. Таланова Г.Г., Козачкова А.Н., Яцимирский К.Б. и др. // Координац. химия. -1996. -22, № 4. -С. 273—278.
2. Яцимирский К.Б., Таланова Г.Г., Козачкова А.Н. и др. // Укр. хим. журн. -1997. -63, № 10. -С. 73—77.
3. Talanova G.G., Yatsimirskii K.B., Kravchenko O.V. // Ind. Eng. Chem. Res. -2000. -39, № 10. -P. 3611—3615.
4. А. с. 1288186 СССР // Открытия. Изобрет. -1987. -№ 5. -С. 86.
5. Бимшиш Ф. Аналитическая химия благородных металлов. -М.: Мир, 1969. -Ч. 2. -С. 270.
6. Пецевський Б.И., Белеванцев В.И., Курбатова Н.В. // Журн. неорган. химии. -1971. -16, № 7. -С. 1898—1901.

Поступила 17.06.2005