

ратуры сопровождается окислением продуктов термоліза со значительным экзоэффектом.

Для остальных соединений процесс термоліза является двухстадийным. В случае комплексов металла с Мг, БИА, БТА, 8-Ох, а также для  $Pb(BF_4)_2 \cdot 4Ph$  на первой стадии одновременно протекают два процесса — потеря  $BF_3$  с возгонкой и деструкцией амина, которые сопровождаются эндоэффектом средней интенсивности. Второй стадии соответствует глубокий экзоэффект процесса окисления продуктов термоліза.

Термическая диссоциация  $Pb(BF_4)_2 \cdot 2Ph$  и  $Pb(BF_4)_2 \cdot 2$ трет-БА также происходит по двум ступеням. Однако первой стадии соответствует слабый эндоэффект, связанный с потерей  $BF_3$ , а второй — одновременное протекание процессов возгонки с деструкцией амина и окисление продуктов термоліза, которые сопровождаются значительным экзоэффектом.

Следует также остановиться на некоторых различиях термической диссоциации соединений с Ph. Так, если для комплекса  $Pb(BF_4)_2 \cdot 4Ph$  термическое разложение соединения начинается с 320 °С, причем процессы потери  $BF_3$ , возгонки и деструкции амина протекают одновременно, то для соединения  $Pb(BF_4)_2 \cdot 2Ph$  в интервале 360 — 520 °С происходит лишь потеря  $BF_3$  и только после 520 °С начинается разложение органического лиганда и наблюдается основная потеря массы. Такие отличия в процессах термической диссоциации несомненно подтверждают выводы, сделанные выше на основании ИК-спектроскопических данных, о различном характере координации 1,10-фенантролина в рассматриваемых соединениях.

Как видно из табл. 3, общая потеря массы при максимальной температуре меньше 100 %.

Это, вероятно, объясняется образованием твердых остатков оксидов и фторидов металла, а также продуктов деструкции лигандов.

**РЕЗЮМЕ.** Синтезовано комплексні тетрафторборати свинцю (II) з азотвмісними органічними основами, встановлено склад одержаних сполук. За допомогою ІЧ-спектроскопії доведено можливість включення групи  $BF_4^-$  у внутрішню сферу комплексу. На основі даних диференціально-термічного аналізу запропоновано механізм термолізу синтезованих сполук.

**SUMMARY.** The tetrafluoroborate complexes of plumbum (II) with nitrogen organic basis have been synthesised. The stoichiometry of this compounds have been found. The possibility of the coordination of the group  $BF_4^-$  have been proved using IR-spectroscopy. The mechanism of the thermolise of the synthesised compounds have been proposed on the basis of thermogravimetric data.

1. Brown D. S., Lee J. D., Melsom B. G. A. // Chem. Comm. -1967. -P. 369—371.
2. Rosenthal M. R., Russell S. D. // In. Chem. -1965. -4, № 6. -P. 840—844.
3. Sorrell T. N. // J. Inorg. Chem. -1984. -23, № 2. -P. 190—194.
4. West D. X., Wen-Hao Wang // J. Inorg. and Nucl. Chem. -1981. -43, № 10. -P. 2307—2311.
5. Landers A. E. // Inorg. Chim. Acta. -1982. -59, № 2. -P. 41—45.
6. Gefland L. S. // J. Inorg. Chem. -1981. -43. -P. 1981—1984.
7. Tomlinson A. A. G., Bonamico M. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. -1972. -17. -P. 1671—1674.
8. Okawara R., Hathaway B. J., Webster D. E. // Proc. Chem. Soc. -1963. -P. 13—17.
9. Чеботарев А. Н., Шестакова М. В., Дербаклова Т. М. // Журн. неорган. химии. -1993.-38, № 2. -С. 272—275.
10. Гарновский А. Д., Осипов О. А., Шейнкер В. Н. // Координац. химия. -1980. -6, № 1. -С. 3—26.
11. Паладе Д. М., Попов Ю. Л., Ильина Е. С. // Журн. неорган. химии. -1972. -17, № 2. -С. 438—443.
12. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
13. Foley J., Keimefick D., Phelan D. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. -1983. -P. 2333—2338.

Одесский государственный университет им. И. И. Мечникова

Поступила 11.12.98

УДК 541.183.24; 546.04

Г. М. Зайцева, В. В. Стрелко, В. М. Зайцев, Ю. В. Холін, Т. В. Ковальчук

## МЕХАНІЗМ СОРБЦІ ІОНІВ МЕТАЛІВ СИЛКАГЕЛЕМ З КОВАЛЕНТНО ЗАКРІПЛЕНИМИ ГРУПАМИ *bis*-N,N'-*(*ДИБУТИЛ)*-N''*-ПРОПІЛ-ФОСФОРТІОТРИАМІДУ

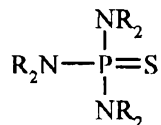
Досліджено взаємодію силкагелю з ковалентно закріпленим *bis*-N,N'-*(*дибутил)*-N''*-*(*пропіл)*-*фосфортіотриамідом (I) з іонами  $Hg^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  та  $Ni^{2+}$ . Показано, що вилучення більшості іонів металів відбувається завдяки комплексоутворенню із закріпленими групами фосфортіотриаміду. Іони заліза (III) та лантану поглинаються за іонообмінним механізмом. Встановлено, що на поверхні утворюються комплекси складу  $ML$  (мідь, цинк) та  $ML_2$  (кадмій, свинець).

© Г. М. Зайцева, В. В. Стрелко, В. М. Зайцев, Ю. В. Холін, Т. В. Ковальчук, 2000

В останні роки значна увага приділяється дослідженням комплексоутворюючих сорбентів, перш за все, модифікованих кремнеземів (КХМК) [1, 2]. Досліджуються механізми сорбції, склад та структура комплексів, що утворюються на поверхні кремнезему, кількісні характеристики процесу сорбції [3, 4]. Це дозволяє зрозуміти особливості хімічної поведінки матеріалів даного класу і успішно використовувати їх як адсорбенти та хроматографічні фази.

На фоні значних досягнень у синтезі адсорбентів, що є селективними до 3d-металів, спостерігається деяке відставання у розробці методів твердофазної екстракції р-металів, в першу чергу Pb, Zn, Cd. Висока екологічна важливість зазначеної групи є причиною активного пошуку селективних адсорбентів. Найбільш перспективними вважаються кремнеземи із сірковмісними іммобілізованими лігандами. Так, за останній рік отримані КХМК з ковалентно закріпленими групами тіосечовини [5, 6], меркаптобензтіазола [7, 8], меркаптоімідазола [9], дитіокарбамата [10] та пропілтіола [11, 12]. Вони знайшли використання у селективному концентруванні ртуті з водних розчинів [8, 11], срібла в геологічних зразках, в металічній міді та в зразках нітрату свинцю [6], золота та платинових металів з водних розчинів [7], кадмію, міді та цинку з етанольних розчинів [5].

Цікавими лігандами для селективного вилучення важких металів з розчинів є фосфортіотриаміди, які завдяки наявності комплексоутворюючого фрагменту



проявляють підвищену спорідненість до р-металів [13]. Їх комплекси стійкі і, як правило, забарвлені. Такі властивості задовільняють основним вимогам вибору реагентів для синтезу адсорбентів та розробці хімічних сенсорів [1, 14]. Тому можна сподіватися, що іммобілізовані на поверхні кремнезему фосфортіотриаміди будуть перспективними матеріалами для селективного вилучення з розчинів деяких металів, в тому числі високотоксичних. У зв'язку з цим були продовжені дослідження отриманого нами кремнезему з ковалентно закріпленими групами бiс(N,N'-дибутил-аміно)-N''-пропіламіно-фосфортіотриаміду (ФТТА—SiO<sub>2</sub>) [15] з метою встановлення закономірностей та механізму сорбції іонів металів.

ФТТА—SiO<sub>2</sub> синтезували за методикою [15]. Концентрація закріплених груп розрахована за даними елементного аналізу і складає 0.24

ммоль/г. Адсорбційні властивості ФТТА—SiO<sub>2</sub> досліджували у відношенні до розчинів азотно-кислих солей металів — ртуті, кадмію, свинцю, лантану, міді, кобальту, нікелю, заліза та цинку. Стандартні розчини солей свинцю, цинку, кадмію, міді готували розчиненням точної наважки металів в азотній кислоті; ртуті, кобальту, нікелю, заліза (III) та лантану — з відповідних нітратів [16].

Необхідну кислотність розчинів створювали розчинами гідроксиду натрію чи азотної кислоти. Значення рН розчину вимірювали до і після встановлення сорбційної рівноваги на іономірі "ЭВ-74".

Інфрачервоні спектри сорбентів записували на "UR-10" в діапазоні 1200—3800 см<sup>-1</sup> (зразки розтирали в агатовій ступці та спресовували в тонкі таблетки без наповнювача при тиску 20 МПа). Електронні спектри дифузного відбиття (СДВ) записували на спектрофотометрі "Specord M-40" у діапазоні 200—830 нм відносно еталону MgO.

Для отримання сорбційних характеристик ФТТА—SiO<sub>2</sub> досліджено залежності ступеня вилучення іонів металів від кислотності середовища, тривалості контакту фаз та концентрації металу в розчині у статичних умовах. З цією метою готували серії розчинів солей металів об'ємом 25 мл в інтервалі концентрацій 1·10<sup>-5</sup> — 1·10<sup>-2</sup> М, додавали їх до сталої (для всієї серії) наважки сорбентів (0.1 г) і створювали певне значення рН. Одержані суспензії перемішували протягом часу, необхідного для встановлення рівноваги у системі. Розчин відокремлювали від осаду та аналізували на вміст металу у розчині фотометрично [17]. За різницею між вихідною та рівноважною концентраціями іонів у водній фазі розраховували рівноважну концентрацію іонів металів у фазі сорбенту.

Для металів, що вивчені у даній роботі, тривалість встановлення сорбційної рівноваги на ФТТА—SiO<sub>2</sub> складає 5—10 хв в інтервалі концентрацій 10<sup>-5</sup>—10<sup>-3</sup> М.

Результати вивчення впливу кислотності розчину на зсув рівноваги в системі іон металу — сорбент ФТТА—SiO<sub>2</sub> приведені на рис. 1. З рисунку видно, що практично повне вилучення іонів ртуті з розчину спостерігається вже при рН більше двох. Іони міді поглинаються з розчину на ФТТА—SiO<sub>2</sub> при рН ≥ 3.6, а тривалентне залізо — при рН > 4.2. Оптимальні умови вилучення іонів свинцю досягаються при рН ≥ 5.7, тоді як цинк поглинається при рН ≥ 6.1. Повнота вилучення іонів кадмію на ФТТА—SiO<sub>2</sub> досягає 90 %. Вже при рН 4.0, коли сорбція цинку складає менше 5 %, іони свинцю та кадмію вилучаються ФТТА—SiO<sub>2</sub> на 82 та 74 % відповідно. Це вказує

на можливість його використання з метою селективного виділення токсичних кадмію та свинцю на фоні біологічно активного цинку.

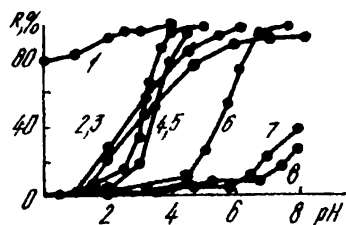


Рис. 1. Залежність сорбції іонів металів сорбентом ФТТА—SiO<sub>2</sub> від рН розчину: 1 — Hg<sup>2+</sup>, 2 — Pb<sup>2+</sup>, 3 — Cd<sup>2+</sup>, 4 — Zn<sup>2+</sup>, 5 — Cu<sup>2+</sup>, 6 — Fe<sup>3+</sup>, 7 — Ni<sup>2+</sup>, 8 — Co<sup>2+</sup>. C<sub>Me</sub> = 5 · 10<sup>-5</sup> M, m<sub>c</sub> = 0.05 г, V = 25 мл.

Сорбція іонів металів на КХМК, як правило, визвана їх комплексоутворенням із закріпленими лігандами. Тому ми сподівалися, що ФТТА—SiO<sub>2</sub> не буде сорбційно активним до металів, які не утворюють стійких комплексів із сірковмісними лігандами. Експеримент підтвердив наші припущення. В усьому вивченому діапазоні рН (1—9) не спостерігалась сорбція іонів лужних та лужноземельних металів, а іони кобальту та нікелю не поглинаються в межах рН 1—6.

З метою встановлення сорбційної ємності та афінності ФТТА—SiO<sub>2</sub> було вивчено ізоТЕРМИ сорбції (Γ) іонів міді, кадмію, ртуті та свинцю, до яких сорбент проявляє підвищену спорідненість (рис. 2). Аналіз отриманих залежностей показує, що зі збільшенням концентрації іону металу в розчині при сталому значенні рН сорбція його спочатку симбатно зростає, а потім досягає постійних значень (спостерігається насичення). Зміна кислотності розчину впливає на крутизну кривої, але не відбивається на її формі. Випуклий характер кривої вказує, що вилучення металу з розчину відбувається за рахунок взаємодії із закріпленим лігандом. На хемосорбцію металів вказує також спрямлення кривої адсорбції у Ленгмюрівських координатах (рис. 2, б) [18].

Сорбційна ємність ФТТА—SiO<sub>2</sub> в оптимальних умовах за іонами кадмію становить 0.38 ммоль/г (рН 5.3), свинцю — 0.34 ммоль/г (рН 5.3), міді — 0.21 ммоль/г (рН 4.8). Причому, як випливає з аналізу ізоТЕРМ в області Генрі, один грам сорбенту може кількісно вилучити іони ртуті, свинцю, кадмію та міді до 80.2; 28.9; 19.1; 5.1 мг відповідно. Величини D<sub>g</sub> (коефіцієнт розподілу) у цій області досягають значень 10<sup>5</sup> мл/г.

Сорбція металів на ФТТА—SiO<sub>2</sub> викликає зміну в його електронному спектрі. В СДВ безметального сорбенту присутня інтенсивна сму-

га з максимумом при 396 нм, яка відноситься до смуги внутрішньолігандного переходу. В ульт-

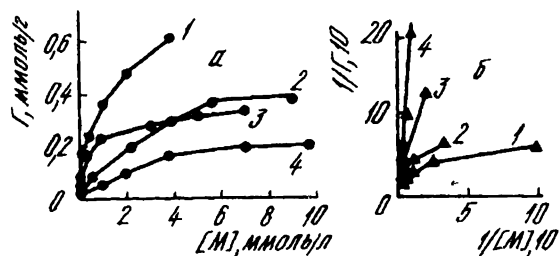


Рис. 2. ІзоТЕРМИ сорбції іонів: 1 — ртуті (рН 3.0); 2 — свинцю (рН 5.0); 3 — кадмію (рН 5.3); 4 — міді (рН 5.2) на ФТТА—SiO<sub>2</sub>; m<sub>c</sub> = 0.1 г, V = 25 мл (а); залежність 1/Γ від 1/[M] для цих елементів (б).

рафіолетовій області СДВ ФТТА—SiO<sub>2</sub> з іонами кадмію присутні плече при 260 нм та малоінтенсивна смуга з максимумом при 300 нм, а у видимій частині спектра спостерігається поглинання з максимумом при 415 нм. Спектр комплексу свинцю характеризується тільки наявністю плеча при 300 нм. Для коричневої сполуки ФТТА—SiO<sub>2</sub> з іонами ртуті спостерігається інтенсивний спектр поглинання з максимумом при 300 нм. В СДВ комплексу міді з фосфортіотриамідними групами сорбенту присутні широка інтенсивна смуга з максимумом при 300 нм та менш інтенсивна смуга при 725 нм. Остання відповідає d—d переходам міді у закріплених комплексах. Її положення вказує на можливу викривлено-октаедричну будову комплексу металу із закріпленими групами [19]. Полоси поглинання при 300 нм для закріплених комплексів за своїм положенням та інтенсивністю можуть бути віднесені до смуг переносу заряду P = S → M. Присутність цієї полоси у спектрах комплексів підтверджує комплексоутворюючий механізм сорбції. Цікаво, що у спектрах комплексів ФТТА—SiO<sub>2</sub> з нікелем та кобальтом смугу при 300 нм ідентифікувати не вдається. Це добре узгоджується із низькою афінністю ФТТА—SiO<sub>2</sub> до названих металів. Смуга при 590 нм, яка присутня в спектрі закріпленого комплексу кобальта, вказує на тетраедричну будову комплексу [13]. Спектральні характеристики комплексів вивчених металів не змінюються зі зміною кислотності середовища. Збільшення концентрації металу у розчині викликає адекватне зростання інтенсивності смуг поглинання у спектрах СДВ закріплених комплексів. Це вказує на постійність їх складу та будови.

У тій частині ІЧ спектру, де поглинання кремнеземної матриці незначне (4000—1200 см<sup>-1</sup>)



хности образуются комплексы состава ML (медь, цинк) и ML<sub>2</sub> (кадмий, свинец).

**SUMMARY.** Interaction of bis-N,N'-(dibutyl)-N''-(propyl)-phosphorothiotriamide, covalently bonded to silica gel surface with Hg<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, La<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> was investigated. It was shown that adsorption of metal ions from solution is due to complexation with bonded phosphorothiotriamide. Fe and La ions were uptaken as ion exchange. Complexes with composition ML (for Cu and Zn) and ML<sub>2</sub> (for Cd and Pb) were found on the silica surface.

1. Зайцев В. Н. Комплексообразующие кремнеземы: синтез, строение привитого слоя и химия поверхности. -Харьков: Фолио, 1997.
2. *Adsorption* new and modified inorganic sorbents / Eds. A. Dabrowski, V. A. Tertykh. -Amsterdam: Elsevier, 1996.
3. Холин Ю. В., Зайцев В. Н. Комплексы на поверхности химически модифицированных кремнеземов. -Харьков: Фолио, 1997.
4. Холин Ю. В. Количественный физико-химический анализ равновесий на поверхности комплексообразующих кремнеземов. -Харьков: Око, 1997.
5. Pesco C., Campos E. A., Costa C. M. // *Mikrochim. Acta.* -1997. -127. -P. 229—232.
6. Лосев В. Н., Трофимчук А. К., Кузенко С. В. // Журн. аналит. химии. -1997. -52, № 1. -С. 11—16.
7. Pu Q., Sun Q., Su Z. // *Analyst.* -1998. -123. -P. 239—243.

8. Pu Q., Su Z., Hu Z. et al. // *J. Anal. Atom. Spectr.* -1998. -13. -P. 249—253.
9. Dias Filno N., Gushikem Y. // *Separ. Sci. Techn.* -1997. -32, № 15. -P. 2535—2545.
10. Fonseca M. G., Espinola J. G., Oliveira S. F. et al. // *Coll. & Surf. A: Physicochem. &Engin. Aspects.* -1998. -133. -P. 205—209.
11. Cestari A., Arioldi C. // *J. Colloid&Interf. Sci.* -1997. -195. -P. 338—342.
12. Vieira E. F., Simoni J., Airoldi C. // *Ibid.* -1997. -7, № 11. -P. 2249—2252.
13. Slinkard W. E., Meek D. W. // *Inorg. Chem.* -1969. -8, № 9. -P. 1811—1816.
14. Алшмарин И. П., Басова Е. М., Большова Т. А., Иванов В. М. // Журн. аналит. химии. -1986. -41, № 1. -P. 5—34.
15. А. с. 1766493 СССР МКИД В 01 D 20/10 // Открытия. Изобрет. -1992. -№ 37.
16. Коростылев П. П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. -М.: Наука, 1974.
17. Зайцева Г. Н., Рябушко О. П. // *Укр. хим. журн.* -1992. -58, № 11. -С. 965—972.
18. Липковская Н. А., Сухан В. В., Назаренко А. Ю., Чуйко А. А. // Журн. аналит. химии. -1992. -47, № 8. -С. 1410—1416.
19. Хьюс Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. -М.: Химия, 1987.
20. Wade S. R., Willey G. R. // *J. Inorg. and Nuck. Chem.* -1981. -43, № 7. -P. 1465—1468.

Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України, Київ  
Київський університет ім. Тараса Шевченка  
Харківський державний університет

Надійшла 04.11.98

УДК 546.07:662.611

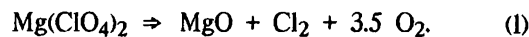
В. В. Шаповалов

## САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕЕСЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ БЕЗВОДНОГО ПЕРХЛОРАТА МАГНИЯ С ПЕРОКСИДНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ НАТРИЯ

Изучено твердофазное самораспространяющееся взаимодействие (СРВ) перхлората магния с пероксидными соединениями натрия. Установлено, что взаимодействие в зависимости от тепловых условий сопровождается либо образованием MgO и NaCl, либо NaClO<sub>4</sub> и MgO в качестве конечных продуктов СРВ. Определены линейные скорости СРВ и кинетические параметры реакции взаимодействия Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> с Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Предложено математическое описание процесса СРВ. Сделан вывод, что композиции Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> с NaO<sub>2</sub> представляют интерес для создания химических источников кислорода.

Соли хлорной кислоты по плотности упаковки в них кислорода превосходят практически все известные кислородсодержащие соединения, включая пероксидные соединения металлов, в том числе и неустойчивые озониды. Перхлораты выгодно отличаются от нитратов, разлагающихся со значительным выделением оксидных соединений азота. Перхлорат магния по содержанию кислорода в единице объема (1050 л/дм<sup>3</sup>) превосходит даже жидкий кислород и уступает лишь твердому кислороду при давлении 6,8 ГПа [1]. По этой причине его реакционная способность представляет не только теоретический, но и практический

интерес, в частности для создания высокоемких источников кислорода. Вместе с тем, выделение чистого кислорода из перхлората магния сопряжено со значительными трудностями, так как он разлагается преимущественно по схеме [2]:



Выделение в газовую фазу свободного хлора может быть уменьшено или сведено к нулю при взаимодействии Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> с соединениями, предотвращающими протекание реакции (1), или связывающими образующийся хлор. Значительный интерес в этом отношении представляют перок-