

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/236008139>

The 2,6-pyridinedicarboxylic acid covalently bonded to the silochrome surface: Immobilization and sorption-desorption properties

Article in *Ukrainskij Khimicheskij Zhurnal* · January 2004

CITATIONS

4

READS

36

5 authors, including:



Vladimir N. Zaitsev

Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

216 PUBLICATIONS 2,174 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)



Galina Zaitseva

Bogomolets National Medical University

32 PUBLICATIONS 106 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)

Some of the authors of this publication are also working on these related projects:



Sensors [View project](#)



Funcionalização de Si, SiC, e partículas de nano - diamantes, para a sua aplicação bio-analítica e entrega da droga [View project](#)

оксомаляна кислота (I б). Суміш 2.0 г (0.01 моль) 3,5-ди(фурил-2)-піразоліну, 1.3 г (0.013 моль) янтарного ангідриду, розчинених при кип'ятінні у 50 мл хлороформу, кип'ятили 30 хв, розчинник випаровували досуха, осад кип'ятили в 200 мл води, відфільтровували, висушували, кристалізували з етанолу. Вихід — 2.4 г. Аналогічно отримували сполуки I г, II г, III в, г, IV б, в.

1-[(3,5-Дитієніл-2)-4,5-дигідропіразолін-1]-2-(морфолініл-4)-етанол (III з). Розчин 3.1 г (0.01 моль) сполуки III ж, 5 мл сухого хлороформу, 1.5 мл морфоліну перемішували при температурі 30 °С 4 год, суміш виливали у 100 мл води, добавляли 5 %-й розчин соляної кислоти до нейтральної реакції по лакмусу, осад відфільтровували, сушили та кристалізували з етанолу. Вихід — 2.7 г. Сполуки III к, л отримували аналогічно.

Одеський національний університет ім. П. Мечникова

РЕЗЮМЕ. Взаємодією 3,5-дигетерилзамішених Δ^2 -піразолінів з хлорангідридами, ангідридами кислот, метансульфохлоридом отримані 1-ацил- і 1-сульфопрізводніе піразоліна. Структура отриманих речовин підтверджено методами ПМР- і ІК-спектроскопії.

SUMMARY. Interaction of 3,5-bisheterylsubstituted Δ^2 -pyrazolines with chloranhydrides, anhydrides of acids and metansulfochloride lead to 1-acyl- and 1-methansulfoderivatives of Δ^2 -pyrazolines. The structure obtained compounds has been confirmed by the methods of NMR- and IR-spectroscopy.

1. *Вострова Л.М., Гренадьорова М.В., Кладько Л.Г.* // Вісн. Одеського національного ун-ту. -2001. -6, № 5. -С. 63—66.
2. *Kamel M.M., Gaddala K.Z.* // Z. Naturforsch. -1985. -40b. -S. 661—663.
3. *Fathy N.M., Aby A.S., Abdel-Motti F.* // J. Chem. Soc. -1988. -35. -P. 365—372.

Надійшла 11.06.2003

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. В. И. ВЕРНАДСКОГО
КИЕВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. ТАРАСА ШЕВЧЕНКО

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 12

Том 70
декабрь
2004

Научный журнал

Основан в 1925 г.

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

- РОЙК Н.В., БЕСЛЯКОВА Л.О., ГОЛОВКОВА Л.П. Особливості адсорбції холевої кислоти на поверхні модифікованих кремнеземів 69
- ЗАЙЦЕВ В.М., РЕВА Т.Д., ЗАЙЦЕВА Г.М., АЛЕКСЕЄВ С.О., КАЛІБАБЧУК В.О. 2,6-Піридиндикарбонова кислота, ковалентно зв'язана з поверхньою сілорому: іммобілізація та сорбційно-десорбційні властивості 74
- МОРЕНКО В.В., БІЛИЙ О.В., ІГНАТОВ А.В. Розрахунки на основі діаграм стану систем Y_2O_3 — Fe_2O_3 — $(PbO—V_2O_5—BaO—BaF_2)$ 80
- СОЛОВІЙОВ В.В., ЧЕРНЕНКО Л.О. Квантово-хімічна оцінка альтернативних шляхів катіон-аніонної взаємодії у розплавах із вмістом вольфраматів 84
- ЯКУБОВИЧ М.М., СТРУЖКО В.Л. Гідрування CO на залізо-кобальтовому катализаторі 87
- МЕЛЬНИК Л.М., МАНК В.В., СТЕЩЕНКО Н.О. Зв'язування водно-спиртових розчинів целюлози 91

Органічна хімія

- ГРИШУК Л.В., ІВАНОВ Е.І., ЗУБАТОК Р.І., ПИШКІН О.В., ІВАНОВА Р.Ю., РАКІПОВ І.М. Структура продуктів термолізу деяких похідних 2-меркаптохінолінів у киплячому ДМФА 95
- ВОСТРОВА Л.М., ГРЕНАДЬОРОВА М.В., КЛАДЬКО Л.Г. Синтез, будова та хімічні перетворення сульфамидних похідних піразолінів 100

Хімія високомолекулярних сполук

- БРАТИЧАК М.М., ГАПІ М.Б., БРАТИЧАК Мих.Мих. Синтез нафтополімерних смол з епоксидними групами у присутності пероксидної похідної полігліциділфенолформальдегідної смоли 106
- РОМАНКЕВИЧ О.В., КЛИМЕНКО П.А., ФРАНЧИК О.В. Реологічні властивості перехідних шарів у полімерних дисперсіях 109
- ТЕРЕЩЕНКО Т.А., ШЕВЧУК О.В., ПРОТАСОВА Н.В., КЛИМЕНКО Н.С., ШЕВЧЕНКО В.В. Синтез і властивості кремнійорганічних біанкерних PAR олігомерного типу 113

Інформація. Хроніка

- XVI Українська конференція з неорганічної хімії — сучасні напрямки розвитку 120
- Показчик до тому 70 "Українського хімічного журналу" 122

ни гидрофобности синтезированных органокремнеземов. Установлено, что определяющую роль в процессе адсорбции холевой кислоты играют электростатические и гидрофобные взаимодействия.

SUMMARY. Adsorption of cholic acid onto surface of chemically modified silicon dioxide was studied. Correlation between protonacceptor possibility and hydrophobicity of synthesized organosilicas was fixed. It has been established that electrostatic and hydrophobic interactions play the decisive role in the process of cholic acid adsorption.

1. Денисюк А. Основы биохимии. -М.: Мир, 1985.
2. Айлер Р. Химия кремнезема. -Москва: Мир, 1982.
3. Чуйко А.А., Горлов Ю.И. Химия поверхности кремнезема: строение поверхности, активные центры, механизмы сорбции. -Киев: Наук. думка, 1992.
4. Тертыш В.А., Белякова Л.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. -Киев: Наук. думка, 1991.
5. Медицинская химия и клиническое применение Силика. Под ред. А.А. Чуйко. -Киев: Наук. думка, 2003.
6. Машковский М.Д. Лекарственные средства. -Харьков: Торсинг, 1997.
7. Валерий А.М., Белякова Л.А. // Журн. прикл. химии. -2003. -76. № 2. -С. 212—215.
8. Фишер Л., Фишер М. Реагенты для органического

Институт хим. поверхн. НАН Украины, Киев

Надійшла 29.05.2003

УДК 541.183+546.284

В.Н. Зайцев, Т.Д. Рева, Г.Н. Зайцева, С.А. Алексеев, В.А. Калибачук

2,6-ПИРИДИНДИКАРБОНОВАЯ КИСЛОТА, КОВАЛЕНТНО СВЯЗАННАЯ С ПОВЕРХНОСТЬЮ СИЛОХРОМА: ИММОБИЛИЗАЦИЯ И СОРБЦИОННО-ДЕСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

Предложен метод иммобилизации 2,6-пиридиндикарбонной кислоты на поверхности силохрома в практической многофункциональной природе привитого слоя. Исследована сорбция ионов Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} и установлен механизм их извлечения полученным твердофазным экстрагентом. Показана обратимость сорбционно-десорбционных процессов на поверхности экстрагента.

Использование кремнеземов с иммобилизованными органическими соединениями позволило аналитикам отказаться от классической экстракции и перейти к гораздо более экологически безвредной и кинетически выгодной адсорбции. Возникли гибридные методы, сочетающие концентрирование (или разделение) и анализ [1]. Ключевым моментом в таких методах

синтеза. -М.: Мир, 1970.

9. Рипатини П.О., Попова Р.А., Казан Т.В., Вехтерева Э.А. // Вопросы мед. химии. -1969. -15. № 5. -С. 630—633.
10. Dawson R.M.C., Elliot D.C., Elliot W.H., Jones K.M. Data for biochemical research. -Oxford: Clarendon Press, 1986.
11. Тертыш В.А., Белякова Л.А., Колотуша Т.П. и др. // Адсорбция и адсорбенты. -1985. -Вып. 11. -С. 18—22.
12. Вейякова Л.А., Фарварн А.М. // Colloids and Surfaces. A. -1999. -154. -Р. 285—294.
13. Zhu X.X., Brizard F., Piche J. et al. // J. Colloid Interface Sci. -2000. -232. -Р. 282—288.
14. Гамышкова Т.И. Курс теоретических основ органической химии. -Ленинград: Химия, 1968.
15. Дудкин М.С., Черко Н.К., Липовецкая С.П. // Материалы респ. научн. конф. "Химия. Медико-биологическая оценка и использование пищевых волокон". -Одесса. -1988. -С. 62—63.
16. Matsumi H., Naotaka O., Asushi J. // Anal. Sci. -1985. -5. № 6. -Р. 687—690.
17. Kunio K., Hideo T., Motokuni M. et al. // Eur. J. Med. Chem. -1988. -23. № 5. -Р. 411—415.
18. Галетен Л.Р., Мацион М.С., Саакян Л.А. и др. // Материалы 8 Всесоюзн. научн. симп. "Синтетические полимеры медицинского назначения". -Киев. -1989. -С. 34—35.
19. Zhu X.X., Brizard F., Piche J. et al. // J. Colloid Interface Sci. -2000. -232. -Р. 282—288.

есть селективность адсорбента (твердофазного экстрагента) и полнота извлечения анализируемого компонента. Разработка адсорбентов с указанными свойствами является одним из наиболее перспективных направлений пробоподготовки в аналитической химии. Для этой цели широко применяются кремнеземы с ковалентно закрепленными на их поверхности комплексооб-

© В.Н. Зайцев, Т.Д. Рева, Г.Н. Зайцева, С.А. Алексеев, В.А. Калибачук, 2004

разующими группами [2]. Получены кремнеземы, химически модифицированные многими важнейшими аналитическими реагентами (ХМК): этилацетатом [3, 4], краунэфирами [5], аза- и тиамакроциклами [6], комплексами [7, 8], алифатическими, ароматическими [9], гетероциклическими аминами [10] и др [2]. Однако серу-содержащие ХМК могут необратимо сорбировать некоторые металлы, переводя их в сульфиды [11]. Возможно также окисление привитого слоя, что делает невозможным повторное использование таких ХМК [12]. Многие ХМК получают многостадийным синтезом из малодоступных компонентов, что делает такие ХМК мало перспективными для их рутинного использования в анализе. Наконец большинство ХМК имеют на своей поверхности группы, образующие недостаточно прочные комплексы с металлами, что снижает полноту извлечения последних и понижает эффективность использования ХМК.

Цель настоящей работы — получение и изучение свойств ХМК, способного эффективно и обратимо извлекать из водных растворов следовые количества переходных металлов. Для этого было предложено использовать ХМК с ковалентно закрепленной на поверхности SiO_2 2,6-пиридиндикарбонной кислотой. Указанный аналитический реагент является сильным комплексообразователем группового действия [13], что позволяло надеяться на получение ХМК с высоким сорбством к металлам. Кроме того, он устойчив на воздухе и не содержит групп, способных к окислению металлами в их обычных степенях окисления, что позволяло надеяться на получение ХМК, пригодного к обратной адсорбции и многократному использованию. Схема иммобилизации 2,6-пиридиндикарбонной кислоты содержит минимальное число стадий, что обеспечивает простоту получения данного ХМК.

Силохром (крупнопористая модификация кремнезема) марки С-80 (СХ) прокаливали непосредственно перед синтезом в течение 8 ч при 550°C в муфельном шкафу. Исходные вещества для синтеза: аминопропилтриэтоксисилан марки ч.ч. перегоняли в вакууме при 70°C , дихлорангидрид 2,6-пиридиндикарбонной кислоты марки ч.ч. использовали без предварительной обработки, пиридин марки ч.д.а. перегоняли над BaO согласно методике [14]. Растворители толуол и диоксан абсолютизировали перегонкой над натрием, ацетонитрил — над CaH_2 [14].

Стандартные растворы нитратов металлов

готовили растворением соответствующих навесок солей квалификации ч.д.а. в дистиллированной воде. Концентрацию растворов определяли комплексометрически. Рабочие растворы с меньшей концентрацией готовили разбавлением исходного раствора. Необходимые значения pH растворов создавали введением 0.1 М соляной кислоты либо 0.1 М гидроксида натрия. Значение pH раствора контролировали на иономере ЭВ-74.

Иммобилизацию 2,6-пиридиндикарбонной кислоты (ПКК) осуществляли путем обработки 20 г γ-аминопропилсилохрома (АП-СХ) 1.7 г ($8 \cdot 10^{-3}$ моль) дихлорангидрида 2,6-пиридиндикарбонной кислоты в 100 мл ацетонитрила в присутствии 5 мл ($4 \cdot 10^{-2}$ моль) пиридина. Смесь встряхивали в течение 8 ч при комнатной температуре, затем нагревали в течение получаса. Осадок декантировали, промывали в аппарате Соклета ацетонитрилом (8 ч) и диоксаном (8 ч). Часть осадка отделяли и высушивали при 120°C для анализа. Основную часть модифицированного кремнезема встряхивали со 100 мл 1 М раствора ацетата натрия в течение 8 ч. Осадок отфильтровывали, промывали 300 мл воды и высушивали при 120°C . Получили 18 г кремнезема с ковалентно закрепленными группами ПКК (ПКК—СХ).

Для контроля за ходом реакции модифицирования кремнезема и установления состава привитого слоя проводили химический анализ ХМК на всех стадиях его получения, использовали методы элементного анализа, ИК-спектроскопию, электронные спектры диффузионного отражения (СДО), pH-потенциометрическое и аргентометрическое титрование полученного ПКК—СХ.

Элементный анализ на содержание азота и углерода проводили по методу Дюма. Результаты усредняли по трем измерениям. Холодистой опыт проводили с немодифицированным кремнеземом.

Инфракрасные спектры с Фурье-преобразованием записывали в таблетках без наполнителя на спектрометре Nexus-470 фирмы Nicolet.

pH-потенциометрическое титрование модифицированных кремнеземов осуществляли методом одной навески при комнатной температуре [15].

Концентрацию закрепленной пиридиндикарбонной кислоты (C_1) определяли аргентометрически по методу Мора [15]. Для этого навески отобранной для анализа части кремнезема, обработанного хлорангидридом пиридиндикарбонной кислоты, помешали в раствор ацетата

натрия с рН 7, и полученную смесь встряхивали в течение часа. Осадок отделяли, и в полученном растворе определяли хлорид-ионы.

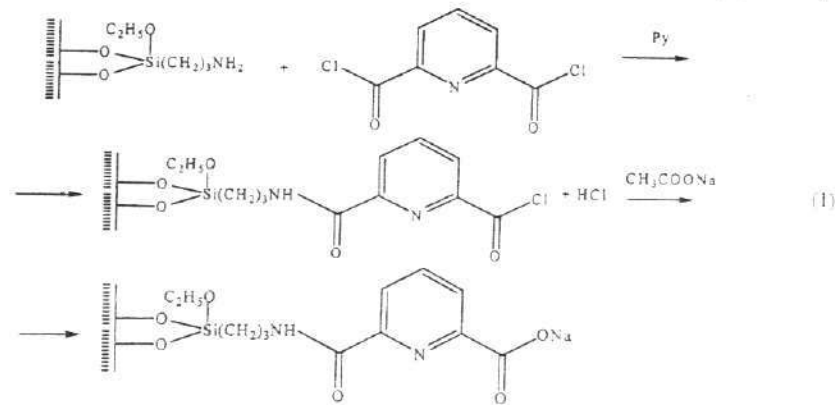
Сорбционные свойства кремнезема исследовали в статическом режиме в отношении ионов кадмия, цинка, меди, никеля, железа (II) и железа (III). Изучение зависимости полноты извлечения ионов металлов от кислотности среды проводили при постоянных навесках сорбента (0,1 г) и концентрации металла ($5 \cdot 10^{-5}$ М). При этом кислотность системы изменяли в диапазоне рН 1—8. Для времени, необходимого для установления сорбционного равновесия, модифицированный кремнезем выдерживали в оптимальных условиях 30 мин, определяя концентрацию металла, оставшегося в растворе после контакта с адсорбентом.

Концентрацию металла в растворе определяли фотометрически [16]: содержание кадмия и цинка определяли по реакции с сульфарсазеном, а меди, никеля, железа (II) и железа (III) — с пиридилазорезорцином. Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре Дресол-11. Сорбционную емкость определяли как разность между его исходной концентрацией и концентрацией металла в растворе над адсорбентом. Результаты исследования представляли в виде графических зависимостей $R=f(\text{pH})$ и $Dg=f(\text{pH})$, где R — степень извлечения металла, %; Dg — коэффициент распределения, мл/г.

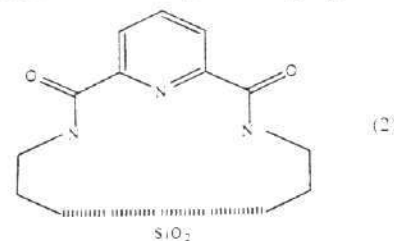
Десорбцию ионов металлов изучали в динамическом режиме методом градиентного элюирования путем пропускания раствора азотной кислоты (0—1 моль/л) через слой ПКК—СХ ($m=0,5$ г), помещенного в хроматографическую

колонку ($d=5$ мм) после адсорбции на нем ионов металла при оптимальных значениях рН. Для создания градиента кислоты использовали систему "сообщающихся сосудов", содержащую 25 мл воды и 25 мл 1 М азотной кислоты. Элюат собирали порциями по 2 мл, определяя рН раствора и содержание в нем металла. Результаты представляли в виде графической зависимости $E=f(\text{pH})$, где E — степень элюирования металла, %.

Иммобилизация пиридиндикарбоновой кислоты на поверхности кремнезема с ковалентно закрепленным пропиламиноом проходит по схеме (1). При этом закрепленные на поверхности аминокремнезема группы ацилируются с образованием амида пиридиндикарбоновой кислоты. Известно [2], что реакции ацилирования аминогруппы на поверхности SiO_2 могут проходить не количественно. Поэтому необходимо было разработать методы качественного и количественного контроля прохождения реакции ацилирования. Степень прохождения реакции ацилирования аминокремнезема хлорангидридом пиридиндикарбоновой кислоты по схеме (1) удобно контролировать по содержанию хлора (C_{Cl}). Как следует из схемы синтеза ПКК—СХ до стадии обработки ацетатом натрия, привитый слой этого ХМК содержит не прореагировавшие с поверхностью фрагменты хлорангидрида, которые легко переходят в карбоновую кислоту при их обработке водой. Количество выделившегося при этом хлора соответствует концентрации закрепленного хлорангидрида. Было установлено, что $C_{\text{Cl}}=164$ ммоль/г, поэтому $C_{\text{Cl}} \leq C_{\text{L}}=164$ ммоль/г (из-за частичного гидролиза). Интерпретация ре-



зультатов аргентометрического анализа может быть не корректной, если на поверхности аминокремнезема образуется диамид пиридиндикарбоновой кислоты с аромной структурой:



Применение метода мультиэлементного химического анализа ХМК позволяет верифицировать состав привитого слоя [1].

Химический анализ ПКК—СХ показал, что содержание углерода в нем составляет $\omega_{\text{C}}=2,25\%$, а азота $\omega_{\text{N}}=0,53\%$. Содержание углерода и азота в ХМК определяется как сумма вкладов каждой из привитых групп, в соответствии с их концентрацией и составом. С учетом схемы синтеза ПКК—СХ и возможности образования диамида пиридиндикарбоновой кислоты, на основании данных элементного анализа ПКК—СХ была составлена система уравнений, в которой неизвестным было содержание на поверхности ПКК—СХ привитых групп со структурой (1) (C_{L}) и структурой (2) (C_{Q}):

$$\omega_{\text{C}}=2,25=M_{\text{C}} \cdot 10C_{\text{L}} + M_{\text{C}} \cdot 13C_{\text{Q}},$$

(анализ по углероду)

$$\omega_{\text{N}}=0,53=M_{\text{N}} \cdot 2C_{\text{L}} + M_{\text{N}} \cdot 3C_{\text{Q}},$$

(анализ по азоту)

где M_{N} , M_{C} — молярная масса атомов азота и углерода, а шифрами указано количество атомов данного элемента в составе привитой молекулы. Решение указанной системы уравнений дало следующие результаты: $C_{\text{L}}=0,18$; $C_{\text{Q}}=0,01$ ммоль/г. Таким образом, на поверхности ПКК—СХ практически отсутствует диамид со структурой (2), а концентрация моноамида, определенная по данным элементного анализа, хорошо согласуется с результатами аргентометрического определения концентрации привитых групп.

Сопоставление данных по определению концентрации групп пиридиндикарбоновой кислоты на поверхности ПКК—СХ с концентрацией аминогрупп на поверхности исходного аминоксилорома ($\text{C}(\text{NH}_2)=200$ ммоль/г) позволяет заключить, что степень превращения аминогрупп в пиридиндикарбоновые по схеме (1) составляет более 80%, то есть ПКК—СХ относится к ХМК с практически монофункциональной природой привитого слоя.

Существенные изменения в природе привитых групп в процессе синтеза ПКК—СХ из аминокремнезема позволяют контролировать протекание реакции ИК-спектроскопически. На рис. 1, где приведен фрагмент ИК-спектра исходного аминокремнезема и продукта его обработки хлорангидридом пиридиндикарбоновой кислоты, видны существенные различия, возникающие в результате такой обработки. Прежде всего, в спектре ПКК—СХ идентифицируются две интенсивные полосы с максимумами при 1640 и 1570 см^{-1} , которые, в соответствии с литературными данными [2], могут быть отнесены к валентным колебаниям карбонил в карбоксильной и амидной группах привитого фрагмента 2-карбокси-6-амидопиридина соответственно. В ИК-спектре ПКК—СХ присутствует также группа менее интенсивных полос в области 1400—1500 см^{-1} , интерпретируемых как колебания пиридинового кольца. Одновременное наличие в спектре привитой пиридиндикарбоновой кислоты полос амидной и карбоксильной групп указывает на протекание реакции преимущественно по схеме (1).

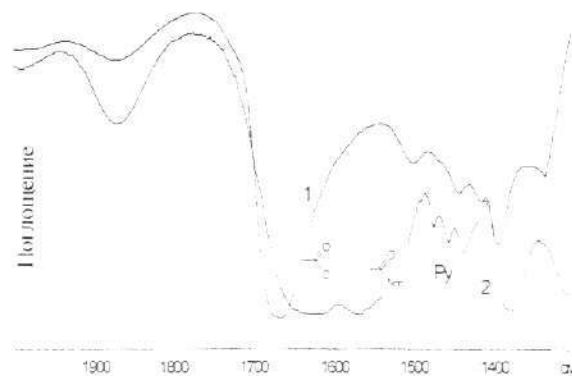


Рис. 1 ИК-спектры модифицированных кремнезема 1 — $\text{SiO}_2\text{—NH}_2$, 2 — ПКК—СХ

Для всех изученных систем время установления сорбционного равновесия составляет 5—15 мин в интервале концентраций металла 10^{-5} — 10^{-3} М. Все дальнейшие эксперименты проводили с учетом этой особенности. Результаты изучения влияния кислотности раствора на смещение равновесия в системе ион металла—сорбент приведены на рис. 2. Из него видно, что, как и ожидалось, ПКК—СХ обладает высоким сродством к переходным и р-элементам, способен количественно извлекать их из раствора. Так, практически полное извлечение ионов меди и железа (III) из раствора достигается при pH 1.9. Оптимальные условия извлечения ионов цинка достигаются при pH > 4.0. Полнота извлечения ионов кадмия на ПКК—СХ составляет 100% при pH ≥ 4.5. Количественное извлечение ионов никеля достигается только при pH > 5.0. Таким образом, сорбционные свойства ПКК—СХ существенно зависят от кислотности среды, и сорбция ионов металлов происходит на нем селективно.

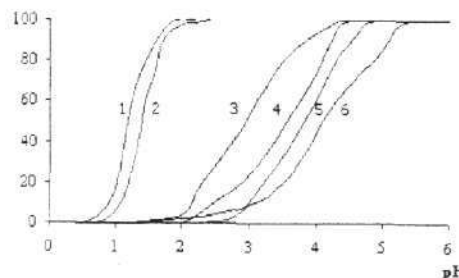


Рис. 2. Кривые сорбции ионов металлов: 1 — медь; 2 — железо (III); 3 — цинк; 4 — кадмий; 5 — железо (II); 6 — никель.

Зависимость полноты извлечения металлов от кислотности среды указывает на комплексобразующий механизм сорбции и объясняется конкурентной реакцией между протонами и ионами металлов с закрепленной пиридиндикарбоновой кислотой по схеме (3):



где HL_m — пиридиндикарбоновая кислота, закрепленная на поверхности силиохрома; ML_m^{n-} — комплекс металла с пиридиндикарбоновой кислотой.

Чем устойчивее комплекс металла с закрепленной кислотой, тем из более кислой среды он

может извлекаться. Одновременно, чем выше кислотность притягивает групп, тем сильнее сдвиг всех кривых сорбции в кислую область. Для сорбентов, взаимодействующих с металлами по комплексобразующему механизму, показано, что значение pH, при котором наблюдается 50% сорбция металла (pH_{50}), пропорционально константе комплексобразования данного металла с закрепленным лигандом. Действительно, константа равновесия (3) описывается уравнением:

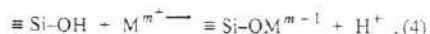
$$K_p = \frac{K_m}{K_n} = \frac{[\text{ML}_m][\text{H}]^n}{[\text{HL}_m]^n[\text{M}]},$$

при $[\text{M}] = [\text{ML}_m]$ (условие 50%-й сорбции) и $C_L \gg C_M$

$$\text{pH}_{50} = \text{p}K_n - \text{p}K_m + \text{p}C_L,$$

где $\text{p}K_m$, $\text{p}K_n$ — логарифмы констант протонизации и образования комплекса соответственно. Поскольку $\text{p}K_n$ и $\text{p}C_L$ постоянны для одного сорбента, то $\text{pH}_{50} = \text{p}K_m$.

Данное утверждение верно при условии, если процесс адсорбции не усложняется другими процессами, как то: осаждение ионов металлов в виде нерастворимых гидроксокомплексов, неспецифическая адсорбция ионов металла кремнеземной матрицей по схеме:



Если условия взаимодействия металла с закрепленными лигандами близки к условиям неспецифической сорбции, использование корреляций с константами устойчивости лигандов не корректно.

На большинстве известных ХМК 50%-е извлечение железа (III) достигается при pH 3.0. Это объясняется неспецифическим взаимодействием гидроксокомплексов железа, присутствующих в растворе при данных значениях pH, с силанольными группами по схеме (4). В случае ПКК—СХ 50%-я сорбция Fe (III) достигается при pH 1.75, что однозначно указывает на специфичность его взаимодействия с ковалентно закрепленными группами пиридиндикарбоновой кислоты. Это же касается и ионов меди, которые адсорбируются на немодифицированном кремнеземе при pH 5.5. Поэтому несомненно, что адсорбция ионов меди на ПКК—СХ специфическая (pH_{50} 1.1).

В таблице сопоставляются константы комплексобразования 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты (17) и значения pH, при которых на-

Значения логарифмов констант комплексобразования 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты и pH₅₀ на ПКК—СХ

lgK	Fe(III)	Cu	Ni	Zn	Fe(II)	Cd	Ca
lgK ₁	10.91	9.15	7.05	6.43	6.65	6.51	4.59
lgK ₂	6.22	7.22	6.67	6.03	4.13	4.26	2.69
lgβ	17.13	16.37	13.72	12.46	10.78	10.77	7.28
pH ₅₀	1.2	1.3	4.2	2.9	3.8	3.5	—

блюдается 50%-е извлечение металла из раствора на ПКК—СХ. Как видно из таблицы, для большинства изученных металлов наблюдается корреляция между прочностью комплекса в растворе и значением pH₅₀, что позволяет прогнозировать сорбционные свойства ПКК—СХ.

Химическая природа адсорбции за счет комплексобразования с притягиваемыми группами позволяет предположить, что ПКК—СХ будет сорбиционно неактивным к металлам, которые не образуют стойких комплексов с пиридиндикарбоновой кислотой. Эксперимент подтвердил наши предположения: в изученном интервале pH сорбция ионов щелочных и щелочноземельных металлов практически не наблюдается.

При использовании твердофазного экстрагента в анализе важным является обратимость адсорбционных процессов на его поверхности. Эксперимент по десорбции металлов кислотой показал, что использование 2 мл 1 М HCl позволяет произвести количественное извлечение металлов с фазы сорбента в раствор. Повторное использование ПКК—СХ показало, что емкость сорбента по металлу снижается незначительно, а условия сорбции металлов не изменяются.

Состав комплексов металлов на поверхности твердофазного экстрагента определяли, анализируя зависимости логарифма коэффициента распределения (Dg) как функцию от pH. Так как $Dg = \frac{[\text{ML}_m]}{[\text{M}]}$, то при $C_L \gg C_M$ учтем с учетом уравнения (4) получаем:

$$\lg Dg = \text{pH} + (\lg K - \text{m} \lg C_L).$$

Последнее уравнение есть уравнением прямой в системе координат $\lg Dg$ —pH.

Из экспериментальных данных были построены указанные зависимости и определен тангенс угла наклона (n) восходящего участка зависимости $\lg Dg = \text{pH}$. Показано, что для но-

нов цинка, кадмия, железа (II) и никеля $n \rightarrow 1$ (что указывает на образование комплексов состава ML), а для ионов меди и железа (III) $n=2$, что указывает на образование комплексов состава ML_2 .

Таким образом, ПКК—СХ можно отнести к классу комплексобразующих ХМК. Он обладает сорбиционными свойствами в отношении ионов металлов, образующих комплексы с 2,6-пиридиндикарбоновой кислотой, и извлекает металлы в следующей ряду селективности: Fe (III) ≥ Cu >> Zn > Cd > Fe (II) > Ni. Количественная десорбция названных металлов осуществляется 1 М HCl. При этом сорбционные свойства ПКК—СХ практически не изменяются.

РЕЗЮМЕ. Запропоновано метод іммобілізації 2,6-піридиндикарбонової кислоти на поверхні сілохрому з практично монофункціональною природою закріпленого шару. Досліджено сорбцію іонів Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} та встановлено механізм їх виділення отриманим твердофазним екстрагентом. Показано оборотність сорбційно-десорбційних процесів на поверхні екстрагенту.

SUMMARY. The method of 2,6-pyridine dicarboxylic acid immobilization on silica's surface with practically monofunctional nature of bonded layer has been proposed. The sorption of ions Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} and the mechanism of its extraction by solid-phase extractant obtained have been investigated. Reversibility of sorption-desorption processes on the surface of extractant has been shown.

1. Золотова Г.А., Жукова Л.Н., Талызь Н.Е. // Журн. аналит. химии. -1992. -47, № 5. -С. 783—786.
2. Зайцев В.Н. Комплексобразующие кремнеземы: синтез, строение притягиваемого слоя и химия поверхности. -Харьков: Фолио, 1997.
3. Alcantara E.F.C., Avoldi C., Nakamura O. et al // Polyhedron. -1992. -11. -P. 1701.
4. Capka M., Czakoova M., Urbanak W., Schubert U. // J. Mob. Catal. -1992. -74. -P. 335.
5. Waddell T.G., Leyden D.E. // J. Org. Chem. -1981. -46. -P. 2406.
6. Da S.L., Yue W.G., Wen Y.F. et al // Anal. Chim. Acta. -1994. -299. -P. 239.
7. А.е. СССР № 850204 -Опублик. 30.07.91.
8. Zaitsev V.N., Scopenko V.F., Vasilik L.S. // Abstr. papers 5th Int. Symp. on Pharmaceut and Biomed. Anal. Stockholm, 1994. -P. 41.
9. Сидоренко В.В., Трофимчук А.К., Зайцев В.Н. // Журн.

неорган. химии -1982. -27. -С. 2579.
 10. Zaitsev V.V., Skopenko V.V., Gluschenko L.Y. // Chemically Modified Surfaces / Eds. H.A. Mottola, J.R. Steinmetz. -Amsterdam-London-New York-Tokyo. Elsevier, 1992. -P. 397.
 11. Schilling T., Schramel P., Michalke B., Knapp G. // Microchim. Acta. -1994. -116. -P. 83.
 12. Skopenko V.V., Трофимчук А.К., Яновская Э.С. // Укр. хим. журн. -1993. -59. № 5. -С. 549—553.

13. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. -М.: Мир, 1976. -P. 543.
 14. Зайцева Г.М., Стрелко В.В., Зайцев В. М. и др. // Укр. хим. журн. -2000. -66. № 6. -С. 92—96.
 15. Бабко А.К., Пятицкий И.В. Количественный анализ, изд. 3. -М.: Высш. школа, 1968.
 16. Мазор Л. Методы органического анализа. -М.: Мир, 1986.
 17. Douglas D. Stability Constants of Metal-ion Complexes. Pt. 13. Organic Ligands. -Pergamon Press, 1979.

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко
 Национальный медицинский университет им. А.А. Богомольца

Поступила 16.03.2004

УДК 541.1:541.451.143

В.В. Моренко, А.В. Белый, А.В. Игнатов

РАСЧЕТЫ НА ОСНОВЕ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМ $Y_2O_3-Fe_2O_3-(PbO-B_2O_3-BaO-BaF_2)$

Исследованы гранатообразующие растворы Y_2O_3 и Fe_2O_3 в расплаве растворителя $PbO-B_2O_3-BaO-BaF_2$, построены псевдобинарные диаграммы состояния систем оксидов и железо-иттриевого граната со сложным растворителем. Предложены схемы диссоциации гранатообразующих оксидов в растворе-расплаве, определены их степени и константы диссоциации в диапазоне температур 1123—1423 К.

Пленочные и объемные монокристаллы железо-иттриевых гранатов (ЖИГ) широко используются в современной электронике и приборостроении [1]. Для выращивания монокристаллических пленок ЖИГ успешно применяется модифицированная жидкофазная эпитаксия (ЖФЭ) с применением технологии смачивающей пленки раствора-расплава (СПРР). Модифицированная технология включает преэпитаксиальную обработку подложки в ненасыщенном растворе-расплаве и последующую ЖФЭ пленки, что значительно уменьшает влияние окружающей среды и степени чистоты подложки на структурное совершенство феррит-гранатовой пленки [2]. Для практического осуществления данной методики разработан состав растворителя $PbO-B_2O_3-BaO-BaF_2$, гранатообразующие растворы-расплавы на его основе имеют высокую адгезию, что необходимо для образования СПРР [3]. В процессе эпитаксиальной кристаллизации важную роль играют физико-химические свойства и строение расплава, однако литературные данные по исследованию гранатообразующих растворов-расплавов для модифицированной ЖФЭ в этом направлении немногочисленны и ориентированы в большей степени на практическое применение. Целью данной работы — физико-химическое исследование растворов оксида иттрия, оксида железа (III) и их гомогенной смеси (в стехиометрическом соотношении оксидов согласно формуле ЖИГ — 1.5:2.5) в расплаве растворителя $PbO-B_2O_3-BaO-BaF_2$ для модифицированной ЖФЭ.

Эксперименты проводились в печи шахтного типа, с использованием платинового оборудования. Система регулирования температуры состояла из прецизионного программного терморегулятора РИФ-101, платино-платинородиевой термопары и цифрового вольтметра Ф-283М1. Сопrotивление расплава измеряли с помощью универсального прибора Е7-12, ячейка калибровалась по расплаву KCl [4]. Эксперименты проводились в интервале температур 1050—1450 К. Рентгенофазовый анализ кристаллов был выполнен на установке ДРОН-3.

Основой исследования любого процесса кристаллизации является диаграмма состояния системы, поэтому на первом этапе необходимо было построить подобные диаграммы для исследуемых растворов-расплавов. Определение тем-

ператур фазовых переходов проводилось по трем параллельным методикам — с помощью измерения электропроводности растворов-расплавов [5], термического и микроструктурного анализов [6].

Измерения электрической проводимости показали, что удельная электропроводность растворов-расплавов гранатосоставляющих оксидов и ЖИГ в интервале температур 1050—1450 К составляет 0.06—0.15 Ом⁻¹·см⁻¹, определенные значения на два порядка меньше удельной электропроводности расплавов хорошо диссоциирующих солей [4] и соответствуют литературным данным для слабоионных гранатообразующих расплавов для традиционной ЖФЭ [7]. Электропроводность исследованных систем возрастает с повышением температуры из-за увеличения подвижности носителей зарядов, уменьшения вязкости среды [8] и увеличения степеней диссоциации компонентов растворов-расплавов.

По полученным температурам фазовых переходов были построены ограниченные псевдобинарные диаграммы состояния систем Y_2O_3, Fe_2O_3 и $1.5Y_2O_3 \cdot 2.5Fe_2O_3$ — сложный растворитель $PbO-B_2O_3-BaO-BaF_2$. Оказалось, что в исследованном температурном и концентрационном диапазоне исследованные растворы-расплавы можно рассматривать как простые эвтектические системы с координатами эвтектик, приведенными в табл. 1 (диаграмма системы растворитель-гранат представлена на рис. 1). Штрих-рентгенограмма кристаллов (рис. 2, а), образующихся из растворов $1.5Y_2O_3 \cdot 2.5Fe_2O_3$ в указанном растворителе в постэвтектической области, показала, что основным продуктом кристаллизации в данной концентрационной области является ЖИГ. Наличие дополнительных штрихов на экспериментальной штрих-рентгенограмме можно объяснить включением в кристаллическую структуру граната компонентов растворителя.

Т а б л и ц а 1

Координаты эвтектик и теплоты растворения растворителя и гранатообразующих оксидов в растворах-расплавах

Состав растворов-расплавов	С, % мол.	Т, К	ΔH , кДж/моль	
			$\Delta H_{\text{раств}}$	$\Delta H_{\text{оксидов}}$
$Y_2O_3-(PbO-B_2O_3-BaO-BaF_2)$	0.1	1108	2	88
$Fe_2O_3-(PbO-B_2O_3-BaO-BaF_2)$	6.0	1067	18	75
$1.5Y_2O_3 \cdot 2.5Fe_2O_3-(PbO-B_2O_3-BaO-BaF_2)$	7.0	1069	21	76

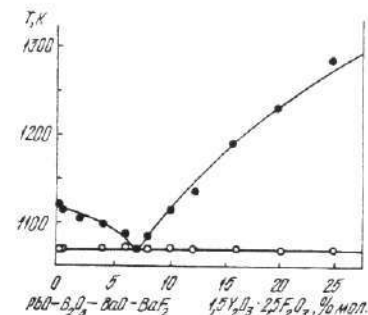


Рис. 1. Псевдобинарная диаграмма системы $(PbO-B_2O_3-BaO-BaF_2)-(1.5Y_2O_3 \cdot 2.5Fe_2O_3)$.

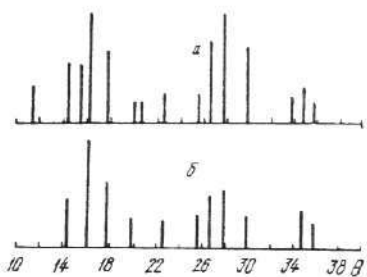


Рис. 2. Штрих-рентгенограммы выращенных кристаллов (а) и $Fe_2Y_3O_{12}$ (б) (по JCPDS № 36-693).

Пользуясь уравнением Шредера-Ле-Шателье

$$\ln X = -\frac{\Delta H_{\text{пл}}}{RT} + C, \quad (1)$$

где $\Delta H_{\text{пл}}$ — теплота плавления; X — концентрация кристаллизующегося компонента, мол. дол.; R — газовая постоянная; C — постоянная величина [9], по наклону прямыхлинейных