

Учредитель – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Южно-Уральский государственный университет» (национальный исследовательский университет)

Редакционная коллегия серии:

д.х.н., проф. **Ким Д.Г.**

(отв. редактор);

д.х.н., проф. **Авдин В.В.**

(зам. отв. редактора);

к.х.н., доцент **Мосунова Т.В.**

(отв. секретарь);

д.х.н., проф., чл.-корр. РАН

Бамбуров В.Г.;

д.х.н., проф. **Голованов В.И.;**

д.х.н., проф. **Лыкасов А.А.;**

д.т.н., проф. **Михайлов Г.Г.;**

д.х.н., проф. **Рябухин А.Г.**

Серия основана в 2009 году.

Свидетельство о регистрации ПИ № ФС77-26455 выдано 13 декабря 2006 г. Федеральной службой по надзору за соблюдением законодательства в сфере массовых коммуникаций и охране культурного наследия.

Журнал включен в Реферативный журнал и Базы данных ВИНТИ. Сведения о журнале ежегодно публикуются в международной справочной системе по периодическим и продолжающимся изданиям «Ulrich's Periodicals Directory».

Решением Президиума Высшей аттестационной комиссии Министерства образования и науки Российской Федерации от 19 февраля 2010 г. № 6/6 журнал включен в «Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук».

Подписной индекс 29414 в объединенном каталоге «Пресса России».

Периодичность выхода – 4 номера в год.

СОДЕРЖАНИЕ

Органическая химия

КАРМАНОВА О.Г., КОЗЬМИНЫХ В.О., МУКОВОЗ П.П., КОЗЬМИНЫХ Е.Н. 1,6-Диалкил-3,4-дигидрокси-2,4-гексадиен-1,6-дионы: синтез и особенности строения	4
ШАРУТИН В.В., ШАРУТИНА О.К. Особенности окислительного метода синтеза органических соединений сурьмы (обзор)	10

Аналитическая химия

ГОЛОВАНОВ В.И., КУЗНЕЦОВ С.М. Общее уравнение для описания равновесий кислотно-основных систем	22
--	----

Физическая химия

КОСТИЦЫНА И.В., ТЮРИН А.Г., ПАРШУКОВ В.П., БИРЮКОВ А.И. Влияние концентрации хрома, температуры и давления CO_2 на коррозионную стойкость насосно-компрессорных труб	30
ЛЕБЕДЬ А.Б., ШПОЛТАКОВА И.А., МАЛЬЦЕВ Г.И., ВОРОНЦОВА Т.Е. Получение малоизнашиваемых платинированных титановых анодов	38
МЕЖЕНИНА О.А., БУРМИСТРОВ В.А., БАЛЫКИН В.П. Структура и ионообменные свойства полисурьмяной кристаллической кислоты	43

CONTENTS

Organic Chemistry

- KARMANOVA O.G., KOZ'MINYKH V.O., MUKOVOZ P.P., KOZ'MINYKH E.N. Synthesis and structure peculiarities of 1,6-dialkyl-3,4-dihydroxy-2,4-hexadiene-1,6-diones 4
- SHARUTIN V.V., SHARUTINA O.K. Features of oxidative method of synthesis of organic antimony compounds (review) 10

Analytical Chemistry

- GOLOVANOV V.I., KUZNETSOV S.M. General equation for description of equilibrium in acid-base systems 22

Physical Chemistry

- KOSTITSYNA I.V., TYURIN A.G., PARSHUKOV V.P., BIRUKOV A.I. Influence of chromium content, temperature and pressure CO₂ on corrosion resistance of tubing 30
- LEBED A.B., SHPOLTAKOVA I.A., MALTSEV G.I., VORONTSOVA T.E. Reception of the strong platinized titanic anodes 38
- MEZHENINA O.A., BURMISTROV V.A., BALYKIN V.P. Structure and ion exchange properties crystalline polyantimonic acid 43

Органическая химия

УДК 547.341+547.725

1,6-ДИАЛКИЛ-3,4-ДИГИДРОКСИ-2,4-ГЕКСАДИЕН-1,6-ДИОНЫ: СИНТЕЗ И ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ

О.Г. Карманова, В.О. Козьминых, П.П. Муковоз, Е.Н. Козьминых

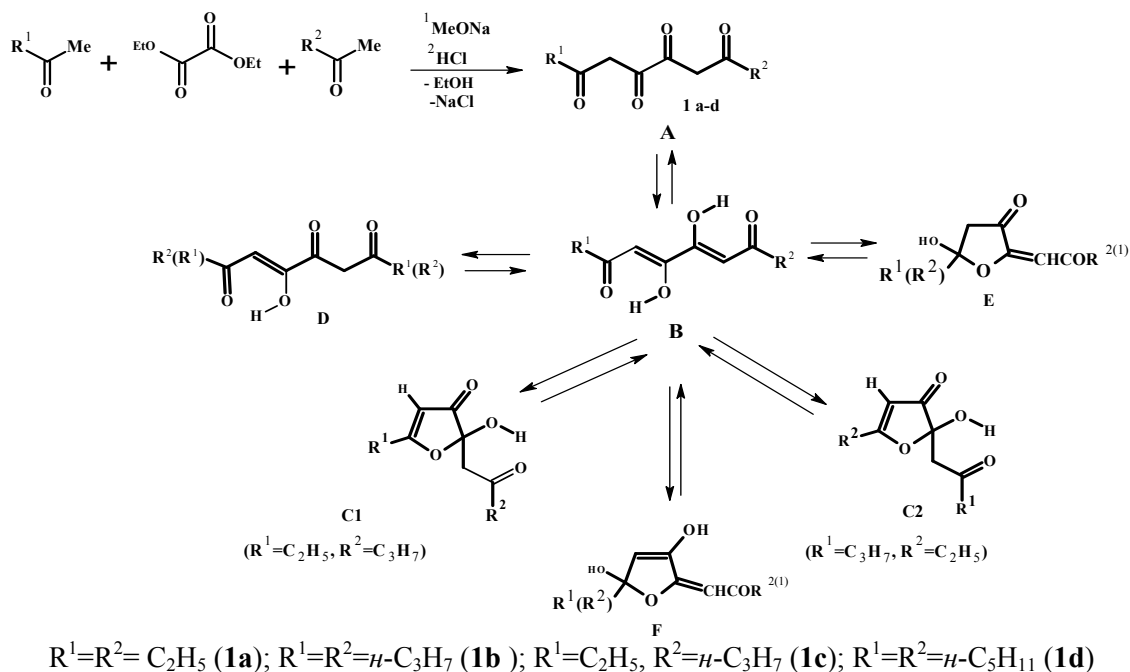
Конденсацией алкилметилкетонов с диэтилоксалатом в присутствии метилата натрия получены 1,6-диалкилзамещенные 3,4-дигидрокси-1,6-гексадиен-1,6-дионы. С помощью спектральных методов выявлены семь таутомерных форм, обсуждаются кольчато-цепные и кольчато-кольчатые интерконверсии.

Ключевые слова: алкилметилкетоны; оксалильная конденсация; 1,6-диалкил-3,4-дигидрокси-1,6-гексадиен-1,6-дионы; таутомерные формы.

Введение

Известно, что сложноэфирная конденсация Клайзена арилметилкетонов с диэтилоксалатом в присутствии оснований приводит к образованию 1,6-диарилпроизводных 1,3,4,6-тетраоксогексанов [1–4]. Среди 1,3,4,6-тетракарбонильных систем (ТКС) до наших исследований наименее изученными оставались 1,6-диалкилпроизводные, особенности строения которых ранее не были известны. Литературные сведения по 1,6-диалкил-1,3,4,6-тетраоксогексанам ограничиваются краткими данными по соединениям, имеющим в своем составе одинаковые алкильные заместители [3].

С целью получения и исследования деталей строения алкилпроизводных ТКС нами проведена реакция алкилметилкетонов с диэтилоксалатом и метилатом натрия при соотношении реагентов 2:1:2 с последующим подкислением, в результате которой с удовлетворительными выходами получены 1,6-диалкил-1,3,4,6-тетраоксогексаны **1a–d** (см. рисунок, таблицу). С помощью спектральных методов у соединений **1a–d** обнаружено несколько таутомерных форм **A–F**.



Синтез 1,6-диалкил-1,3,4,6-тетраоксогексанов

1,6-Диалкил-1,3,4,6-тетраоксогексаны **1** в твердом состоянии и неполярных растворах (например, хлороформе) находятся полностью (твердая фаза) или преимущественно (раствор) в линейной диоксодиенольной форме **B**. Это хорошо согласуется с имеющимися литературными данными по 1,6-диарилпроизводным 1,3,4,6-тетракетонов [1, 2]. В полярных растворах (аcetone, диметилсульфоксиде) у соединений **1** присутствует или количественно преобладает кольчатая оксофурановая форма **C**, находящаяся в подвижном кольчато-цепном таутомерном равновесии с линейной формой **B**. В случае 1,6-диалкил-1,3,4,6-тетраоксогексанов с различающимися алкильными заместителями в растворе ДМСО-*d*₆ имеются обе возможные кольчатые формы **C1** и **C2** (см. рисунок).

Характеристики 1,6-диалкил-3,4-дигидрокси-2,4-гексадиен-1,6-дионов **1a–d**

Соединение	Заместители		T _{пл} , °C	Выход, %	Брутто-формула (мол. масса)
	R ¹	R ²			
1a	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	76–78 (лит.: 75–76 [3])	33	C ₁₀ H ₁₄ O ₄ (198,22)
1b	<i>n</i> -C ₃ H ₇	<i>n</i> -C ₃ H ₇	58–60	43	C ₁₂ H ₁₈ O ₄ (226,27)
1c	C ₂ H ₅	<i>n</i> -C ₃ H ₇	103–105	37	C ₁₁ H ₁₆ O ₄ (212,24)
1d	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	58–59	71	C ₁₆ H ₂₆ O ₄ (282,38)

По данным спектров ЯМР ¹H нами также обнаружены минорные таутомерные формы **A**, **D**, **E**, **F** в количестве 1–3 %. Установленная нами оксофурановая форма **E** не может быть альтернативной на следующих основаниях. В альтернативной форме **E** двухдублетный маркерный сигнал метиленовой группы С(4)Н фуранового кольца должен находиться, судя по расчету, в области более сильного поля 2,79 м.д. и иметь большое значение КССВ (J 18,0 Гц). Полуацетальный гидроксил должен находиться при 3,61 м.д., а находится в гораздо более слабом поле – 7,34 м.д. Это позволяет утверждать, что полуацетальный протон С(2)ОН имеет внутримолекулярную водородную связь (ВВС) с атомом кислорода ацетильного звена формы **C**. Наряду с основной формой соединения **1a** нами обнаружена в растворе ДМСО-*d*₆ минорная форма **B** (15 %). В качестве минорной формы с общим содержанием не более 2 % нами выявлено около 1 % тетракетонной формы **A** (маркерный сигнал при 4,02 м.д.), а также 0,5 % формы диоксодиенольной **D** (маркерный сигнал группы СН₂ при 4,02–4,07 м.д.) и **E** (маркерный сигнал группы СН₂ при 4,05 м.д.)

В спектре ЯМР ¹H соединения **1a**, записанном в растворе хлороформа, маркерными сигналами являются сигналы группы С(2,5)Н. Переход в гомологическом ряду не приводит к изменению положения метинового протона (δ 6,33–6,34 м.д.). Спектр соединения **1a** характеризуется триплетным сигналом метильной группы 1,12 м.д. (J 7,8 Гц), квадруплетом метиленовой группы при 2,52 м.д. (J 7,8 Гц) и уширенным сигналом гидроксильной группы при 14,58 м.д. Данные спектра практически полностью согласуются с расчетными для соединения **1a**. Протоны метиновых групп хелатных колец являются магнитно эквивалентными. Об этом свидетельствуют близкие значения химических сдвигов подвижных протонов гидроксильных групп енольного звена гомологов. Все это подтверждает равномерность перераспределения электронной плотности в устойчивых стабилизированных шестичленных ОН-хелатных кольцах, влияние алкильных заместителей на которые оказывается практически несущественным. Триплет метильной группы при 1,12 м.д. (J 7,8 Гц), квадруплет метиленовой группы при 2,52 м.д. (J 7,8 Гц), синглет протона метиновой группы при С(2,5)Н и уширенный сигнал протона гидроксильной группы соответствуют диоксодиенольной форме **B**. Общее содержание данной формы в растворе хлороформа составляет 98 %. В спектре хлороформа соединения **1a** обнаружена минорная форма **D** (2 %). В спектре соединения **1a**, записанном в ДМСО-*d*₆, преобладающей является кольчатая оксофурановая форма **C** (80 %). Суммарное содержание форм **B** и **C** составляет 97 %, на минорные таутомеры **A** и **E** приходится соответственно 3 %.

В спектре ЯМР ¹H соединения **1b**, снятого в растворе дейтерохлороформа, присутствует характеристический триплет метиленовой группы при 0,96 м.д. (J 7,8 Гц), квадруплетный сигнал

метиленовой группы при 2,45 м.д. (J 7,8 Гц), двухдублетный сигнал метиленовой группы при 1,68 м.д. (J 7,8 Гц). Маркерным сигналом является протон C(2,5)H со значением химического сдвига 6,33 м.д. и уширенный сигнал гидроксильной группы 14,70 м.д. Соединение **1b** существует в растворе хлороформа в преобладающей диоксодиенольной форме **B** (96 %). Однако нами рассчитано содержание минорных форм, обнаруженных в спектре хлороформа соединения **1b**. Минорными формами в данном случае являются формы **A** (1 %) и **D** (3 %).

В спектре соединения **1b**, записанного в ДМСО- d_6 , общее содержание диоксодиенольной формы **B** и кольчатой оксофурановой формы **C** составляет 98 %. Нами обнаружено, что оставшиеся 2 % приходятся на минорную форму **D**. В отличие от раствора ДМСО- d_6 , в котором количественно преобладает оксофурановая форма, в растворе *d*-аcetона для соединения **1c** ее содержание незначительно (95 %) по сравнению с раствором ДМСО- d_6 . Это хорошо объясняется полярностью аcetона (ϵ 21,5 D) и диметилсульфоксида- d_6 (ϵ 45 D). В спектре ЯМР ^1H соединения **1b**, снятого в растворе *d*-аcetона, наблюдается сольватация со стабилизацией *бис*-хелата. Это преимущественно проявляется в том, что сигнал протонов при C(2,5)H (δ 6,42 м.д.) незначительно смещается в слабое поле по сравнению с раствором хлороформа (δ 6,33 м.д.) и вместе с тем находится в более сильном поле (δ , 6,43 м.д.) по сравнению с раствором ДМСО- d_6 , в котором имеет место специфическая сольватация.

В спектре ЯМР ^1H соединения **1c**, снятого в растворе дейтерохлороформа, содержание преобладающей формы **B** составляет 96,5 %, а содержание обнаруженных минорных форм **A**, **F** и **E** составляет соответственно 2 %, 1 % и 0,5 %. В спектре присутствует сигнал метильной группы в $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$ при 0,96 м.д. (J 7,8 Гц) и сигнал метильной группы в $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}$ при 1,16 м.д. (J 7,8 Гц); квадруплет, триплет и мультиплет метиленовой группы находятся при следующих значениях химического сдвига: 2,52 м.д. (J 7,8 Гц), 2,46 м.д. (J 7,8 Гц) и 1,68 м.д. соответственно. Маркерным сигналом является протон метиновой группы при C(2,5)H при 6,3 м.д. В спектре ЯМР ^1H соединения **1c**, записанного в растворе диметилсульфоксида, преобладающей являются оксофурановая форма **C** (45 % **C1** и 39 % **C2**), содержание диоксодиенольной формы **B** составляет 14,5 % и на минорную форму **D** приходится 1,5 %. Сигналы всех протонсодержащих групп фрагментов, расположенных по обе стороны связи C(5)–C(6), являются практически магнитноэквивалентными и не дублируются. Этот факт является неожиданным, поскольку соединение **1c** не является осесимметричным по связи C(5)–C(6) даже несмотря на близость значений индуктивных эффектов этильной и *n*-пропильной групп. Сравнительно незначительные отличия в значениях положительных индуктивных эффектов этильной (+I, 6,30) и пропильной (+I, 6,68) групп позволяют судить о существенных отличиях структур **C1** и **C2**. В данном случае происходит наложение сигналов этильной и *n*-пропильной групп друг на друга, что косвенным образом является подтверждением аналогичного наложения сигналов в региоизомерных формах **C1** и **C2**. Наложение синглетов метиновых протонов C(4)H кольчатых форм **C1** и **C2** друг на друга (δ 5,52 м.д.) свидетельствует об их магнитной эквивалентности и об отсутствии влияния этильного и пропильного заместителя в этих формах на положение метинового протона. Этот факт также является неожиданным и может быть интерпретирован как результат незначительной разницы в положительных индуктивных эффектах этих заместителей. Впервые нами доказано, что региоизомеры как, например, кольчатые полуацетали **C1** и **C2**, могут быть вовлечены в прототропные равновесия с переходом друг в друга через оксоенольную форму **B** в равновесной системе **C1** \rightleftharpoons **C2**. Этот факт интерпретируется нами как кольчато-кольчатые интерконверсии [6]. Ранее сведения о возможности существования равновесных состояний для геометрически фиксированных региоизомеров на основе оксофурановых полуацеталей отсутствовали.

В спектре ЯМР ^1H соединения **1d**, снятого в растворе дейтерохлороформа, содержание преобладающей формы **B** составляет 94 %, а обнаруженных минорных форм **A** и **F** соответственно 1,5 и 4,5 %. В спектре присутствуют сигналы фрагмента $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$: триплет группы CH_3 при 0,89 м.д. (J 7,0 Гц), метиленовые сигналы (4H, 2 CH_2) при 1,29–1,36 м.д. и (2H, CH_2) при 1,60–1,70 м.д.; квадруплет метиленовой группы при 2,47 м.д. (J 7,5 Гц), синглет метиновой группы C(2,5)H при 6,33 м.д., а также уширенный сигнал протона гидроксильной группы при 14,70 м.д. В спектре соединения **1d**, записанного в ДМСО- d_6 , содержание кольчатой оксофурановой формы **C** составляет 85 %, содержание минорных форм **B** и **D** составляет 13,5 и 1,5 % соответственно. Этот спектр соединения **1d** характеризуется наличием группы сигналов

n-пентильной группы при следующих значениях химических сдвигов: 0,86–0,93 м.д., 1,19–1,41 м.д., 1,46–1,56, 2,43–2,47 м.д. В составе сложной группы сигналов невозможно обнаружить отдельные разрешенные сигналы концевых протонсодержащих групп (метильной и метиленовой) вследствие наложения мультиплетов двух преобладающих форм **B** и **C** друг на друга. Присутствие характеристического двухдублетного сигнала при 2,94 м.д. с хорошо согласующейся КССВ (J 15,6 Гц), а также наличие протона гидроксильной группы C(2)ОН при 7,81 м.д. указывает на преобладание формы **C**. На незначительное содержание минорной формы **D** указывает синглет метиленовой группы при 4,03 м.д. и синглет метиленовой группы при C(2)Н со значением химического сдвига 6,32 м.д.

Заключение

Таким образом, в растворах соединений **1** нами обнаружены ранее не описанные таутомерные формы **E** и **F**. Анализ спектральных характеристик соединений **1a–d** дает основание утверждать, что в растворе хлороформа количественно преобладающей является форма **B** (96–98 %), а в растворе диметилсульфоксида – форма **C** (80–83 %).

Экспериментальная химическая часть

ИК спектры полученных соединений **1** записаны на спектрофотометре «Инфралюм ФТ–02» в пасте твердого вещества в вазелиновом масле. Спектры ЯМР ¹Н соединений **1** получены на приборе «MERCURYplus–300» (300,05 МГц) в ДМСО-*d*₆ и CDCl₃, внутренний стандарт – ТМС. Протекание реакций контролируют, а индивидуальность полученных веществ подтверждают методом ТСХ на пластинках Silufol UV–254 в системе гексан – ацетон, 3:1, хроматограммы проявляют парами иода. Исходные реактивы перед использованием очищают перегонкой.

Синтез 1,6-дизамещенных 3,4-дигидрокси-2,4-гексадиен-1,6-дионов (1a–d).

Общая методика

К 100 мл метанола, предварительно перегнанного над натрием, добавляют порциями 1,15 г (50 ммоль) натрия, метанол отгоняют, к сухому метилату натрия добавляют 150 мл абсолютного диэтилового эфира, при охлаждении и перемешивании прибавляют по каплям смесь 4,4 мл (50 ммоль) бутанона (для синтеза соединения **1a**), 5,3 мл (50 ммоль) 2-пентанона (для синтеза соединения **1b**), 2,2 мл (25 ммоль) бутанона и 2,7 мл (25 ммоль) 2-пентанона (для синтеза соединения **1c**), 5,2 мл 2-гептанона (для синтеза соединения **1d**) и 3,4 мл (25 ммоль) диэтилоксалата и нагревают 1–2 часа. Осадок отфильтровывают, добавляют при перешивании и охлаждении 15 мл 15 % соляной кислоты, продукт кристаллизуют из этилацетата. Получают бесцветные кристаллы соединений **1a–d**.

(4Z, 6Z)-5,6-Дигидроксидека-4,6-диен-3,8-дион (1a). Бесцветные кристаллы. Выход 1,90 г (33 %), т. пл. 76–78°C (лит.: 75–76°C [3]). Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д., (CDCl₃): 1,12 т (3Н, СН₃, форма **B**, 98 %), 2,52 кв (2Н, СН₂, J 7,8 Гц, **B**), 6,33 с (1Н, C(2,5)Н, **B**). Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д., (ДМСО-*d*₆): 0,91 т (3Н, СН₃ в C₂H₅CO), 1,13 т (3Н, СН₃ в СН₃СН₂-C(5), **C**, 80 %), 1,10 т (3Н, СН₃, **B**, 17 %), 2,64 кв (2Н СН₂, **B**), 2,93 два д (2Н, СН₂, J 15,3 Гц, **C**), 5,52 с (СН, C(4)Н, **C**), 6,43 с (1Н, C(2,5)Н, **B**), 7,80 с (C(2)ОН, **C**), 14,58 уш.с.(C(3,4)ОН), **B**). Найдено, %: С 60,87; Н 7,45. С₁₀Н₁₄О₄. Вычислено, %: С 60,59; Н 7,11.

(5Z, 7Z)-6,7-Дигидроксидека-5,7-диен-4,9-дион (1b). Бесцветные кристаллы. Выход 4,0 г (43%), т. пл. 58–60°C. ИК спектр, ν, см⁻¹ (форма **B**): 3253 (ОН_{хелат}), 3097 (СН), 2962 ν_{ас} (СН₃), 2932 ν_{ас} (СН₂), 2896 ν_с (СН₃), 2872 ν_с (СН₂), 1556 шир. (C(1,6)=O_{хелат}), 1460 δ_{ас} (СН₃), 1397 δ_{крупильные} (СН₂), 1353 δ_с (СН₃), 1285 δ_{всерные} (СН₂), 1142, 1094, 1070, 1036, 942, 903, 873 ν_{скелетные} (C–C), 793 δ_{маятниковые} (СН₃), 579 ν_{скелетные} (C–C). Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д., (CDCl₃): 0,96 т (3Н, СН₃, **B**, 96 %), 2,46 кв (2Н, СН₂), 1,68 м (2Н, СН₂), 6,33 (СН, C(2,5)Н). Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д., (ДМСО-*d*₆): 0,85 т (3Н, СН₃ в СН₃СН₂СН₂С(5), **C**, 80 %), 0,96 т (3Н, СН₃СН₂СН₂С(5)), 0,94 т (3Н, СН₃, **B**, 18 %), 2,43–2,59 т (2Н, СН₂, **C**), 2,43–2,59 т (2Н, СН₂, **B**), 1,46 м (2Н, СН₃СН₂СН₂С(5), **C**), 1,64 м (2Н, СН₃СН₂СН₂С(5), **C**), 1,65 м (2Н, СН₂, **B**), 2,94 два д (2Н, СН₂, J 15,6 Гц, **C**), 6,43 с (1Н, C(2,5)Н, **B**), 5,53 с (1Н, C(4)Н, **C**), 7,79 с (C(2)ОН, **C**), 14,58 уш. с. (C(3,4)ОН, **B**). Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д., ((CD₃)₂CO): 0,98 т (3Н, СН₃, **B**, 95 %), 0,91 т (3Н, СН₃, **C**), 2,59 т (2Н, СН₂, J 7,5 Гц, **B**), 2,48 м (2Н, СН₂, J 7,5 Гц, **C**), 1,70 м (2Н, СН₂, **B**), 1,56 м (2Н, СН₂), 2,97 два д (2Н, СН₂, J 15,9 Гц, **C**), 5,41 с

(1H, C(4)H, C), 6,42 с (1H, C(2,5)H, В). Найдено, %: С 63,92; Н 8,33. C₁₂H₁₈O₄. Вычислено, %: С 63,69; Н 8,02.

4Z,6Z)-5,6-Дигидроксиундека-4,6-диен-3,8-дион (1с). Бесцветные кристаллы. Выход 1,70 г (37 %), т. пл. 103–105°C. ИК спектр, ν , см⁻¹ (форма В): 3250 (ОН_{хелат}), 3098 (СН), 2963 ν_{as} (СН₃), 2924 ν_{as} (СН₂), 2873 ν_s (СН₃), 2853 ν_s (СН₂), 1556 (C(1,6)=O_{хелат}), 1461 δ_{as} (СН₃), 1399 $\delta_{\text{крутильные}}$ (СН₂), 1375 δ_s (СН₃), 1288 $\delta_{\text{веерные}}$ (СН₂), 1137, 1092, 1047, 1000, 875, 801 $\nu_{\text{скелетные}}$ (C–C), 783 $\delta_{\text{маятниковые}}$ (СН₃), 573 $\nu_{\text{скелетные}}$ (C–C). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д., (CDCl₃): 0,96 т (3H, СН₃СН₂СН₂СО, В, 96,5 %), 1,16 т (3H, СН₃СН₂СО, J 7,8 Гц), 2,52 кв (2H, СН₂, J 7,8 Гц, В), 2,46 т (2H, СН₂, В), 1,68 м (2H, СН₂), 6,33 с (1H, C(2,5)H, В). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д., (DMCO-*d*₆): 1,10 т (3H, СН₃, В, 14,5 %), 0,83–0,99 т (3H, СН₃, С), 2,43–2,60 кв (2H, СН₂, С), 2,432,60 т (2H, СН₂, С), 1,46 м (2H, СН₂, С2, 39 %), 1,61 м (2H, СН₂, С1, 45 %), 1,56 м (2H, СН₂, В), 2,93 два д (2H, СН₂, J 15,0 Гц, С), 5,52 с (1H, C(4)H, C), 6,43 с (1H, C(2,5)H, В), 7,79 с (C(2)OH, C), 14,59 уш.с. (C(3,4)OH, В). Найдено, %: С 62,44; Н 7,71. C₁₁H₁₆O₄. Вычислено, %: С 62,25; Н 7,59.

(7Z,9Z)-8,9-дигидроксигексадека-7,9-диен-6,11-дион (1d). Бесцветные кристаллы. Выход 2,85 г (71 %), т. пл. 58–59°C. ИК спектр, ν , см⁻¹ (форма В): 3200 (ОН_{хелат}), 3099 (СН), 2924 ν_{as} (СН₃), 2856 ν_s (СН₃), 1594 (C(1,6)=O_{хелат}), 1466 δ_{as} (СН₃), 1376 δ_s (СН₃), 1263 $\delta_{\text{веерные}}$ (СН₂), 1144, 1041, 1003, 946, 881, 849 $\nu_{\text{скелетные}}$ (C–C). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д., (CDCl₃) (форма В): 0,89 т (3H, СН₃, J 7,0 Гц), 1,29–1,36 гр.с. (4H, 2СН₂), 1,60–1,70 гр.с. (2H, СН₂), 2,47 т (2H, СН₂, J 7,5 Гц), 6,33 с (C(2,5)H), 14,70 уш.с. (C(3,4)OH). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д., (DMCO-*d*₆): 0,86–0,93, 1,19–1,41, 1,46–1,56, 2,43–2,47 гр.с. (11H, C₅H₁₁, В, 13,5 %), 2,91 два д (2H, СН₂, J 15,6 Гц, С, 85 %), 4,03 с (2H, СН₂, D), 5,53 с (1H, C(4)H, C), 6,32 с (1H, C(2)H, D), 6,44 с (1H, C(2,5)H, В), 7,81 с (C(2)OH, C). Найдено, %: С 68,05; Н 9,27. C₁₆H₂₆O₄. Вычислено, %: С 68,31; Н 9,49.

Литература

1. Poje, M. 3(2H)-Furanone derivatives. Ring-chain tautomerism in the 1,3,4,6-tetraketone series / M. Poje, K. Balenović // J. Heterocycl. Chem. – 1979. – Vol. 16, № 3. – P. 417–420.
2. 1,3,4,6-Тетракарбонильные соединения. Синтез, особенности строения и противомикробная активность 1,6-диарил-3,4-дигидрокси-2,4-гексадиен-1,6-дионов / Н.М. Игидов, Е.Н. Козьминых, О.А. Софьина и др. // Химия гетероцикл. соедин. – 1999. – Вып. 11. – С. 1466–1475.
3. Козьминых, В.О. Конденсация Клайзена метилкетонов с диалкилоксалатами в синтезе биологически активных карбонильных соединений (обзор, часть 3) / В.О. Козьминых, В.И. Гончаров, Е.Н. Козьминых // Вестник Оренбургского гос. ун-та. – 2007. – Вып. 5 (69). – С. 138–148.
4. Синтез, особенности строения и таутомерия 1,6-дизамещённых 3,4-дигидрокси-2,4-гексадиен-1,6-дионов / Е.А. Кириллова, П.П. Муковоз, А.Н. Виноградов и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2011. – Т. 54. – Вып. 4. – С. 18–22.
5. Молекулярный дизайн таутомерных интерконверсий гетероциклов / К.Н. Зеленин, В.В. Алексеев, К. Пихлайя, В.В. Овчаренко // Известия Академии наук. Серия «Химия». – 2002. – Вып. 2. – С. 197–212.
6. Zelenin, K.N. Tautomeric interconversions of heterocyclic derivatives / K.N. Zelenin, V.V. Alekseyev // Targets in Heterocyclic Systems. – 1997. – Vol. 1. – P. 83–116.

Поступила в редакцию 17 февраля 2012 г.

SYNTHESIS AND STRUCTURE PECULIARITIES OF 1,6-DIALKYL-3,4-DIHYDROXY-2,4-HEXADIENE-1,6-DIONES

Claisen condensation of methyl ketones with diethyl oxalate in presence of sodium methylate results in 1,6-dialkyl-3,4-dihydroxy-2,4-hexadiene-1,6-diones. Seven tautomeric forms of synthesized compounds are found in solutions, ring-chain and ring-ring interconversions are discussed.

Keywords: alkyl methyl ketones, oxalyl condensations, tautomeric equilibria.

Karmanova Olga Gennadyevna – Postgraduate Student, Chemistry Subdepartment, Perm State Pedagogical University, Sibirska St., 24, Perm, 614990.

Карманова Ольга Геннадьевна – аспирант, кафедра химии, Пермский государственный педагогический университет, 614990, г. Пермь, ул. Сибирская, 24.

E-mail: o_karmanova@mail.ru

Koz'minykh Vladislav Olegovich – Sc. (Chemistry), Professor, Chemistry Subdepartment, Perm State Pedagogical University, Sibirskaya St., 24, Perm, 614990.

Козьминых Владислав Олегович – доктор химических наук, кафедра химии, Пермский государственный педагогический университет, 614990, г. Пермь, ул. Сибирская, 24.

E-mail: kvoncstu@yahoo.com

Mukovoz Petr Petrovich – PhD (Chemistry), researcher. Orenburg Institute of cellular and intracellular symbiosis, scientific collaborator, Pionerskaya, 11, Orenburg, 460000.

Муковоз Петр Петрович – кандидат химических наук, научный сотрудник, Оренбургского института клеточного и внутриклеточного симбиоза, г. Оренбург, ул. Пионерская, 11, 460000.

E-mail: mpp27@mail.ru

Koz'minykh Elena Nikolaevna – Sc. (Pharmacologia), Professor. Perm State Pedagogical University, Sibirskaya st., 24, Perm, 614990.

Козьминых Елена Николаевна – доктор фармацевтических наук, профессор. Пермский государственный педагогический университет, 614990, г. Пермь, ул. Сибирская, 24.

E-mail: kvoncstu@yahoo.com

ОСОБЕННОСТИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО МЕТОДА СИНТЕЗА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ СУРЬМЫ (ОБЗОР)

В.В. Шарутин, О.К. Шарутина

Представлены результаты по методу синтеза органических соединений пятивалентной сурьмы окислением органических производных Sb(III). Основное внимание уделено реакциям окислительного присоединения с участием триорганилсурьмы, пероксида водорода и кислоты.

Ключевые слова: окисление триорганилсурьмы.

Введение

В последние годы большое внимание уделяется разработке методов синтеза органических производных Sb(V) (Ar_3SbX_2 , $(\text{Ar}_3\text{SbX})_2\text{O}$, Ar_3SbL и т. д.) и поиску эффективных окисляющих агентов, позволяющих получать соединения заданного строения в одну стадию.

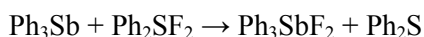
В основе важнейшего одностадийного способа синтеза органических соединений Sb(V) лежат реакции окислительного присоединения. В настоящем обзоре рассматриваются особенности и потенциальные возможности реакций окисления производных Sb(III) в присутствии различных окисляющих агентов.

Реакции триорганилсурьмы с галогенами

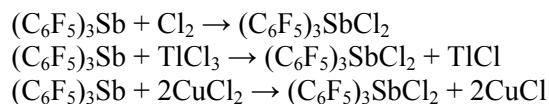
В большинстве случаев дигалогениды триорганилсурьмы синтезируют взаимодействием триорганилсурьмы с галогенами, которое протекает в растворах органических растворителей [1]. Однако в качестве галогенирующих реагентов можно применять и другие соединения.

Фторирование *трис*(пентафторфенил)сурьмы молекулярным фтором в растворе трихлорфторметана при $-40\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к образованию соответствующего дифторида с выходом 98 % [2]. Практически количественные выходы дифторидов триорганилсурьмы получены фторированием триорганилсурьмы тетрафторборатом тетраэтиламмония в растворе ацетонитрила на платиновом аноде ($20\text{ }^\circ\text{C}$, аргон) [3]. Дифторид *трис*(пентафторфенил)сурьмы может быть получен с количественным выходом из *трис*(пентафторфенил)сурьмы и дифторида ксенона в растворе ацетонитрила при $-30\text{ }^\circ\text{C}$ [4].

Для фторирования трифенилсурьмы может быть использована дифтордифенилсера (дейтерированный хлороформ, $30\text{ }^\circ\text{C}$); выход целевого продукта близок к количественному [5]:



Хлорирование *трис*(пентафторфенил)сурьмы протекает не только при действии молекулярного хлора, но и хлоридов таллия (III) и меди (II) [6]:



Бромирование этого соединения требует охлаждения реакционной смеси, так как дибромид *трис*(пентафторфенил)сурьмы медленно разлагается при комнатной температуре с образованием свободного галогена. С иодом *трис*(пентафторфенил)сурьма не реагирует.

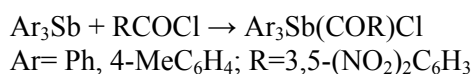
Попытки синтеза дихлорида трицимантренилсурьмы из триарилсурьмы и хлора при комнатной температуре не привели к успеху. Галогенирование осуществляли дихлоридом или дибромидом меди в растворе ацетона при $50\text{--}60\text{ }^\circ\text{C}$ [7]:



Аналогично был получен дихлорид *трис*(N,N-диметиламинофенил)сурьмы [8].

Возможно окисление триарилсурьмы дигалогенидами ртути [9] и трихлоридом железа [10].

Смешаннолигандное соединение – ацетилхлорид триарилсурьмы – синтезировано взаимодействием 3,5-динитробензоилхлорида с триарилсурьмой в растворе кипящего бензола или хлористого метилена [11]:

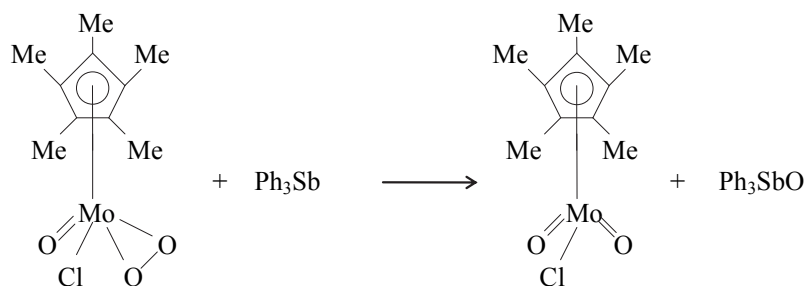


Бензоил-, ацетил-, хлорацетилхлориды не образуют с триарилсурьмой продуктов аналогичного строения.

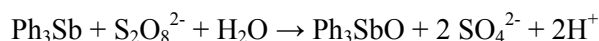
Реакции триорганилсурьмы с пероксидами и кислородом воздуха

Изучены реакции триарилсурьмы с окислителями, приводящие к образованию оксидов Sb(V) различного строения. Так, продуктом взаимодействия триарилсурьмы с диоксидом селена в растворе кипящего бензола или спирта являются аддукт Ar₃SbO · SeO₂ и элементарный селен. При проведении реакции в присутствии влаги образуется другой аддукт Ar₃SbO · H₂SeO₂ [12].

Окисление трифенилсурьмы π-комплексом молибдена, содержащим пероксогруппу, протекает с образованием оксида трифенилсурьмы [13]:

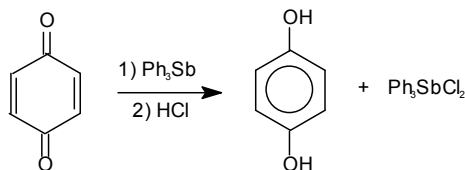


Трифенилсурьма окисляется пероксодисульфатом калия в водном растворе ацетонитрила до оксида с точкой плавления 280 °С, нерастворимого в органических растворителях, который, как предполагают авторы, имеет полимерное строение [14]:



Пероксид водорода окисляет триарилсурьму до оксида Ar₃SbO (Ar = Ph, *p*-Tol) или дигидроксида Ar₃Sb(OH)₂ (Ar = 2,4,6-Me₃C₆H₂) в зависимости от объема органического радикала у атома сурьмы [15, 16]. Трифенилсурьма окисляется стехиометрическим количеством *tert*-бутилгидропероксида с образованием оксида трифенилсурьмы, который олиго- и полимеризуется [17–19]. В присутствии избытка гидропероксида продуктами являются устойчивые дипероксиды трифенилсурьмы Ph₃Sb(OOBu-*t*)₂ и (Ph₃SbOOBu-*t*)₂O [20].

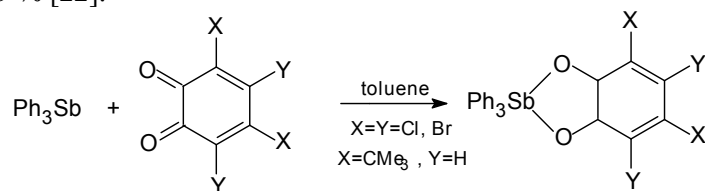
Как установлено рядом авторов, эффективными окислителями триарилсурьмы являются хиноны. Так, взаимодействие трифенилсурьмы с 1,4-бензохиноном, *n*-толуолохиноном, 2,5-дифенил-1,4-бензохиноном и 1,4-нафтохиноном в растворе эфира с последующей обработкой реакционной смеси соляной кислотой приводит к образованию дихлорида трифенилсурьмы, соответствующего гидрохинона и небольшого количества 2-фенилгидрохинона [21]:



Органическая химия

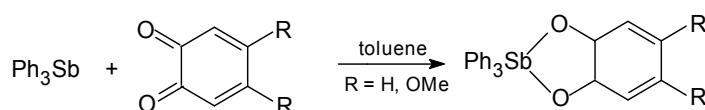
При повышении температуры до 80 °С и замене растворителя на бензол происходит увеличение выхода фенилированного гидрохинона. Следует отметить, что 2,5-дипретбутил-1,4-бензохинон не реагирует с трифенилсурьмой даже при кипячении в ксилоле.

Трифенилсурьма окисляется *орто*-бензохинонами с образованием катехолатов трифенилсурьмы с выходом 99 % [22]:



Реакция протекает уже при комнатной температуре с высокой скоростью.

Позже исследование реакций замещенных *орто*-хинонов и *орто*-аминофенолов с трифенилсурьмой было проведено в работах [23–25], например:

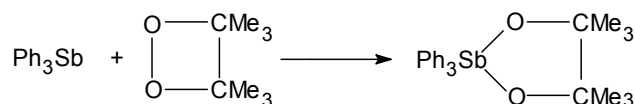


Установлено, что катехолаты трифенилсурьмы ($\text{Ph}_3\text{Sb}(4\text{-MeO-Cat})$, $\text{Ph}_3\text{Sb}(4\text{-MeO-Cat})\cdot\text{MeOH}$, $\text{Ph}_3\text{Sb}(4,5\text{-(OMe)}_2\text{-Cat})$ и $\text{Ph}_3\text{Sb}(4,5\text{-(OMe)}_2\text{-Cat})\cdot\text{MeCN}$), *о*-амидофеноляты трифенилсурьмы ($\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{AP-Me})$ и $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{AP-}i\text{-Pr})$), комплекс $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{PhenCat}]$ и др.) способны обратимо взаимодействовать с молекулярным кислородом в мягких условиях с образованием циклических эндопероксидных комплексов, содержащих пятичленный триоксастиболоновый цикл, например [26–35]:



Предложен механизм этого превращения, ключевой стадией которого является одноэлектронное окисление молекулярным кислородом дианионного лиганда (*о*-амидофенолятного, катехолятного, фенантрен-9,10-диолятного) в анион-радикальный. Для доказательства предлагаемого механизма привлечен метод ЭПР.

Взаимодействие трифенилсурьмы с тетраметил-1,2-диоксетаном в дейтерохлороформе при комнатной температуре приводит к образованию комплекса, в котором остаток диоксетана выступает как бидентатный лиганд [36]:



Выход продукта составляет 77 %. Часть диоксетана (23 %) в условиях опыта разлагалась до ацетона. Количественный выход может быть достигнут только при наличии большого избытка диоксетана. В дейтерированном бензоле выход целевого продукта достигает лишь 30 %, в то время как 70 % диоксетана подвергается разложению.

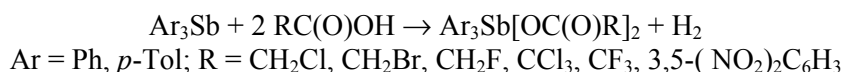
Из литературных данных следует, что дикарбоксилаты триарилсурьмы могут быть получены различными способами. Например, диацетат трифенилсурьмы образуется при взаимодействии эквимольных количеств трифенилсурьмы и азотной кислоты в растворе уксусного ангидрида при 0 °С [37]. Авторы считают, что вначале происходит окисление трифенилсурьмы до оксида, который затем при взаимодействии с ангидридом превращается в диацетат трифенилсурьмы. Чтобы подтвердить это предположение была проведена реакция оксида трифенилсурьмы с уксусным ангидридом, которая привела к образованию диацетата трифенилсурьмы. К диацетату трифенилсурьмы приводит взаимодействие трифенилсурьмы с тетраацетатом свинца [38].

Дибензоат трифенилсурьмы синтезирован по реакции дибензоилпероксида с трифенилсурьмой при 60–80 °С [1]:



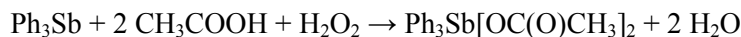
Реакции триарилсурьмы с кислотами

Как полагают авторы [39], при взаимодействии с триарилсурьмой карбоновые кислоты, содержащие один или более атомов галогена в α -положении, сами выступают в роли окислителей:



Реакция протекает при 100 °С в толуоле.

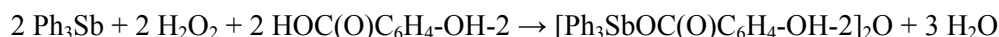
Оригинальный метод синтеза диацетата трифенилсурьмы с выходом 85 %, который заключается в нагревании раствора трифенилсурьмы в смеси уксусной кислоты и уксусного ангидрида (2:1) в присутствии пероксида водорода, был предложен Тепе с сотрудниками [40]:



Метод, предложенный авторами [40], получил развитие в работах В.А. Додонова и А.В. Гушина. По реакции окислительного присоединения были синтезированы другие дикарбоксилаты трифенилсурьмы Ph₃Sb[OC(O)R]₂ (R = CH₃, C₂H₅, Ph, CH=CH₂) [41]. В качестве окислителей были использованы *трет*-бутилгидропероксид или пероксид водорода. Реакции протекали в диэтиловом эфире с высоким выходом продукта (76–90 %) даже при комнатной температуре.

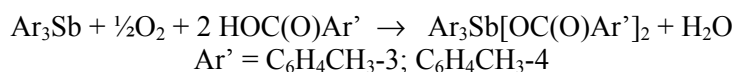
Исследование реакций триарилсурьмы с карбоновыми кислотами различного строения было продолжено другими авторами. Установлено, что взаимодействие трифенил- и три-*пара*-толилсурьмы с кислотами, содержащими гетероатомы в органическом радикале [42], а также имеющие органические радикалы большого объема [43, 44], в присутствии водного раствора пероксида водорода протекает гладко в эфире и сопровождается образованием дикарбоксилатов триарилсурьмы с практически количественными выходами. Подобным образом протекают реакции триарилсурьмы с производными бензойной кислоты, содержащими как электронодонорные метильные заместители, так и электроноакцепторные атомы фтора или хлора [45, 46].

Реакция трифенилсурьмы, пероксида водорода и салициловой кислоты протекает с количественным образованием μ -оксобис[(2-оксибензоато)трифенилсурьмы] [47]:



Образование соединения мостикового типа в данной реакции может быть предпочтительным, если принимать во внимание пространственные затруднения, которые создает заместитель в *орто*-положении бензольного кольца карбоновой кислоты: между атомом водорода гидроксильной группы и атомом кислорода карбонильной группы образуется водородная связь.

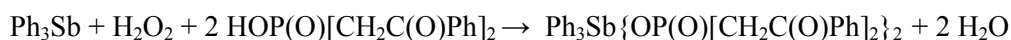
Установлено, что окислителем в реакциях триарилсурьмы с кислотами может выступать кислород воздуха. Так были получены *бис*(метилбензоаты) триарилсурьмы (толуол, 90 °С, 100 часов), однако вследствие медленной диффузии кислорода выход продуктов не превышал 40 % [48]:



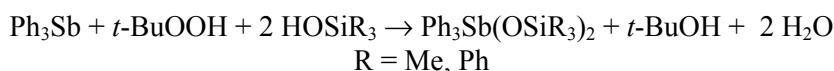
Вместо карбоновых кислот в реакциях окислительного присоединения триарилсурьмы могут быть использованы другие органические ОН-кислоты.

Органическая химия

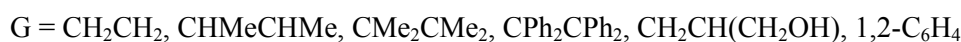
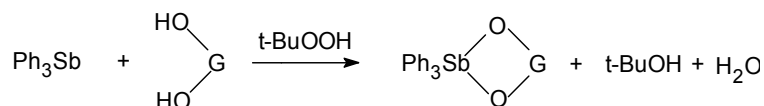
Исследована реакция трифенилсурьмы с представителем фосфиновых кислот (дифенацил-фосфиновой кислотой) в присутствии пероксида водорода (эфир, 20 °С, 12–18 часов), приводящая к образованию *бис*(дифенацилфосфината) трифенилсурьмы [49]:



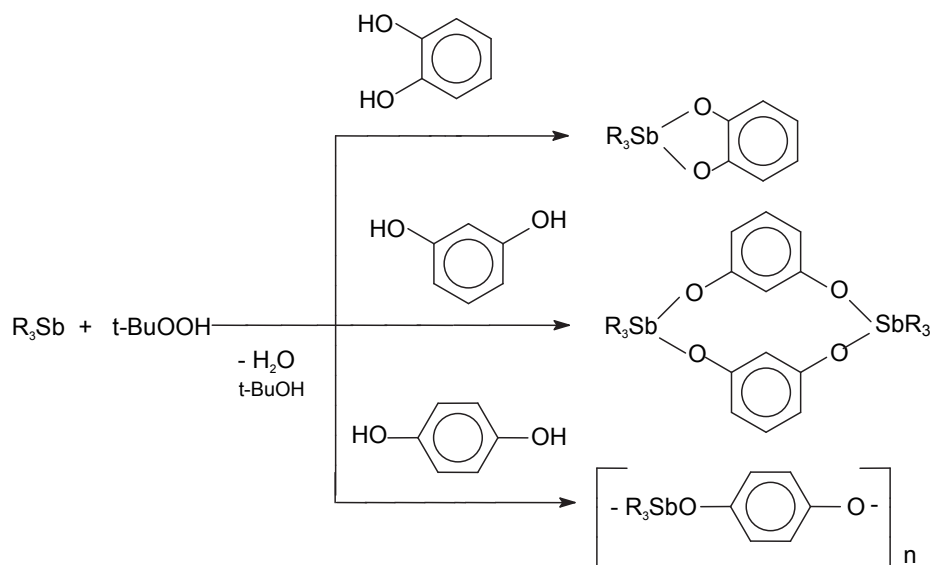
В работе [50] сообщается о синтезе производных сурьмы $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OSiR}_3)_2$, $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$, $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2$ из трифенилсурьмы, соответствующих спиртов и гидропероксида третичного бутила в толуоле, например:



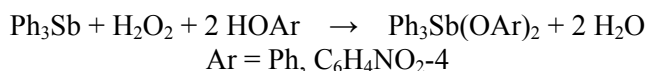
Трифенилсурьма реагирует с vicинальными диолами в присутствии гидропероксида третичного бутила с образованием гетероциклических соединений сурьмы(V) с выходом 71–91% [51]:



Окислительный метод синтеза соединений Sb (V) позволяет получать сурьмаорганические производные диоксибензолов, строение которых определяется положением гидроксигрупп в ароматическом кольце [52]:

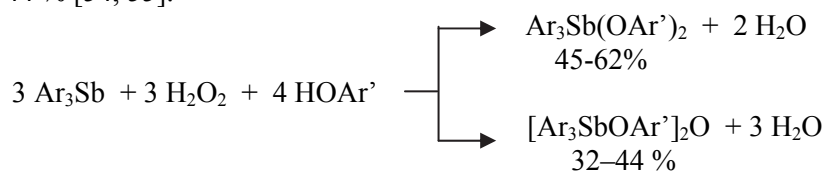


Как было установлено, строение продукта взаимодействия трифенилсурьмы с фенолами в присутствии пероксида водорода зависит от природы заместителей в нем. Так, реакции с фенолом или 4-нитрофенолом приводят к образованию соответствующего диароксида трифенилсурьмы с выходом до 96 % [53]:



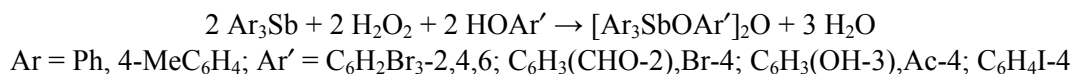
При взаимодействии триарилсурьмы, пероксида водорода и полифункциональных фенолов наряду с диароксидами триарилсурьмы из реакционной смеси выделяется μ -

оксобис[(ароксо)трифенилсурьма], выход которой, например, в случае 2,4,6-трибромфенола достигает 44 % [54, 55]:

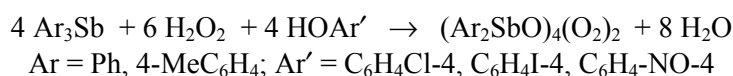


Диароксиды трифенилсурьмы, в отличие от μ -оксобис[(ароксо)трифенилсурьмы], более легкоплавки и обладают лучшей растворимостью в органических растворителях. Образование соединений сурьмы с мостиковым атомом кислорода авторы объясняют гидролизом образующихся диароксидов трифенилсурьмы.

В реакции окислительного присоединения с участием триарилсурьмы, пероксида водорода и фенола, содержащего электроноакцепторные заместители в *орто*- и *пара*-положениях, при мольном соотношении исходных реагентов 1:1:1 единственным сурьмаорганическим продуктом является соединение ангидридного строения с выходом до 83 % [47]:

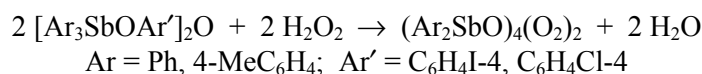


При избытке пероксида водорода продуктом реакции является тетраядерный сурьмаорганический пероксид $(\text{Ar}_2\text{SbO})_4(\text{O}_2)_2$ ($\text{Ar} = \text{Ph}$, т.пл. 280°C; $\text{Ar} = \text{Tol-}p$, т.пл. 269 °C), в состав которого остатки фенолов не входят [56]:

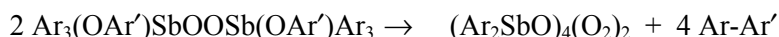


По данным рентгеноструктурного анализа, особенностью строения комплексов является присутствие двух пероксидных мостиков, соединяющих две пары атомов Sb. Четыре атома Sb, находящиеся практически в одной плоскости, имеют октаэдрическую координацию. Молекулы centrosymmetricны с центром симметрии на середине расстояний O-O.

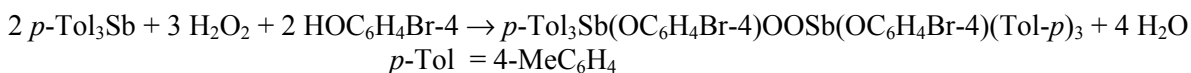
Образование тетраядерного сурьмаорганического пероксида может иметь место в результате деструкции и окисления μ -оксобис[(ароксо)трифенилсурьмы] пероксидом водорода:



Можно также предположить, что образование тетраядерного пероксида протекает через стадию синтеза биядерного пероксида $\text{Ar}_3(\text{OAr}')\text{SbOOSb}(\text{OAr}')\text{Ar}_3$:

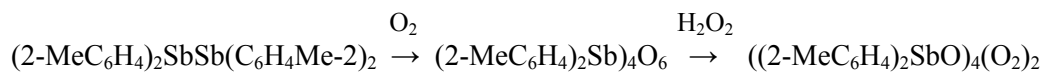


Действительно, биядерный пероксид – μ -пероксобис[(4-бромфеноксо)три-*n*-толилсурьму] (т.пл. 132 °C) – удалось выделить из реакции три-*n*-толилсурьмы, 4-бромфенола и пероксида водорода [57]:

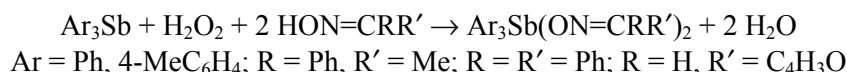


Органическая химия

Отметим, что тетраядерный пероксид $(2\text{-MeC}_6\text{H}_4)_2\text{SbO}(\text{O}_2)_2$ был синтезирован ранее из тетра-*орто*-толилстибина [58, 59]:



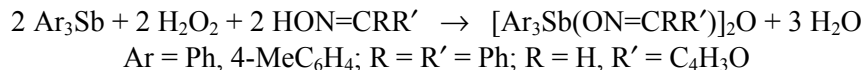
Одностадийный метод для синтеза диоксиматов триарилсурьмы был впервые применен авторами работ [60, 61]. Реакции протекают в растворе эфира при комнатной температуре в течение 12–24 часов, в качестве окисляющего агента использовался водный раствор пероксида водорода:



Реакции с 2-гидрокси-5-бромбензальоксимом и салицилальоксимом, содержащими две функциональные группы, в которых подвижность атомов водорода различна, приводят к синтезу соответствующих диоксиматов трифенилсурьмы [62, 63]. При использовании оксима бензофенона наряду с бис(бензофеноноксиматом) трифенилсурьмы (72 %) имеет место образование μ -оксобис[(бензофеноноксимато)трифенилсурьма] (26 %). Выход μ -оксобис[(фурфуральоксимато)трифенилсурьмы] значительно превышает выход бис(фурфуральоксимата) трифенилсурьмы.

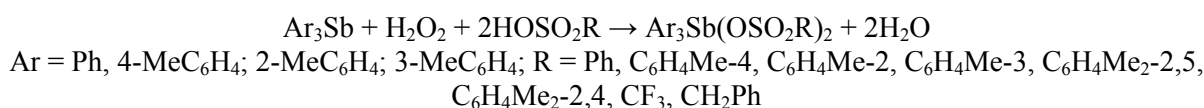
Следует отметить, что авторы работы [64], используя для синтеза диоксиматов трифенил- и триметилсурьмы в качестве окисляющего агента трет-бутилгидропероксид ($\text{R}_3\text{Sb} : \text{t-BuOOH} : \text{HON}=\text{CR}'\text{R}'' = 1:1:2$, гексан), получали целевой продукт с выходами 87–96 %.

При взаимодействии триарилсурьмы, пероксида водорода и оксима при соотношении исходных реагентов (1:1:1 мольн.) имеет место образование только одного сурьмаорганического продукта – μ -оксобис[(оксимато)триарилсурьмы] с выходом 60–87 % [65]:



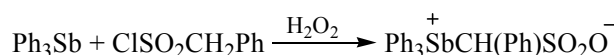
При прибавлении к μ -оксобис[(оксимато)трифенилсурьме] пероксида водорода не происходит дальнейшего окисления соединения.

Бис(аренсульфонаты) и *бис*(алкансульфонаты) триарилсурьмы по реакции окислительного присоединения были впервые синтезированы авторами [66–68]. Взаимодействие триарилсурьмы, пероксида водорода и сульфоновой кислоты (1:1:2 мольн.) проходит в диэтиловом эфире при комнатной температуре в течение нескольких часов:



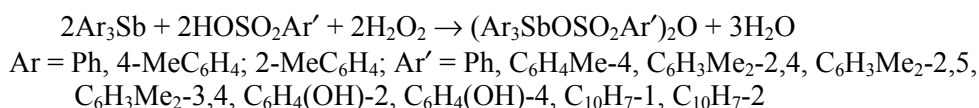
Выход *бис*(аренсульфонатов) и *бис*(алкансульфонатов) триарилсурьмы достигает 98 %. По аналогичной схеме реагируют с триарилсурьмой нафталинсульфоновые кислоты. Однако увеличение объема аренсульфонатной группы приводит к значительному понижению выхода продукта (до 25 %).

Примечательной является реакция трифенилсурьмы с хлорангидридом фенолметансульфоновой кислоты в присутствии пероксида водорода, протекающая с образованием сурьмаорганического цвиттер-иона, который после перекристаллизации из горячего толуола выделяли в виде бесцветных кристаллов (т. пл. 232 °С с разложением) с выходом 91 % [69]:



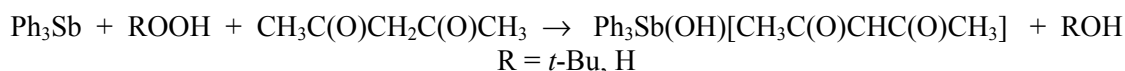
По данным рентгеноструктурного анализа, бетаин является кристаллосольватом с толуолом. Атом сурьмы в нем имеет искаженную тетраэдрическую координацию.

Взаимодействие триарилсурьмы с аренсульфоновой кислотой в присутствии пероксида водорода при мольном соотношении 1:1:1 в диэтиловом эфире приводит к образованию μ -оксобис[(аренсульфонато)триарилсурьмы] [47, 70]:



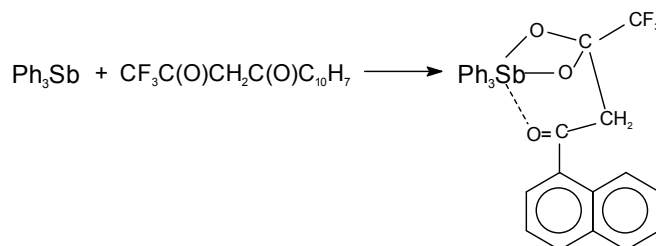
Увеличение объема арильного радикала сульфоновой кислоты сопровождается незначительным понижением выхода целевого продукта.

Продуктом реакции трифенилсурьмы с ацетилацетоном в присутствии пероксида водорода является гидроксиацетилацетонат трифенилсурьмы [71, 72]:



По аналогичной схеме протекают реакции триарилсурьмы с бензоилацетоном и дибензоилметаном [48].

Пивалоилтрифторацетон реагирует с трифенилсурьмой в присутствии *трет*-бутилгидропероксида с образованием диолатного комплекса с выходом 85 % [71], в присутствии пероксида водорода выход комплекса понижался до 59 % [48]. Основным продуктом взаимодействия трифенилсурьмы, нафтолоилтрифторацетона и пероксида водорода является также сурьмаорганический диолатный комплекс:



Заключение

Таким образом, из реакций окисления триорганилсурьмы наиболее перспективными с точки зрения синтеза являются реакции, позволяющие получать целевой продукт – соединение пентавалентной сурьмы – в одну стадию. На строение продукта оказывает влияние природа окислителя и его концентрация. Взаимодействие триарилсурьмы с карбоновыми, сульфоновыми кислотами и спиртами (НХ) в присутствии окислителя (пероксид водорода или органический пероксид) при мольном соотношении реагентов 1:2:1 приводит преимущественно к образованию продукта Ar_3SbX_2 независимо от природы кислоты, наличия потенциальных координирующих центров в заместителях X, а также функциональных групп; увеличение объема X сопровождается понижением выхода целевого продукта. При уменьшении концентрации кислоты НХ в реакционной смеси (мольное соотношение 1:1:1) сурьмаорганический продукт имеет другое строение – $(\text{Ar}_3\text{SbX})_2\text{O}$. При избытке пероксида возможно образование би- и тетраядерных пероксидных соединений сурьмы.

На строение образующегося продукта в реакции окислительного присоединения может оказывать влияние также природа используемой кислоты (синтез сурьмаорганического цвиттер-иона, (гидрокси) β -дикетонатов триарилсурьмы, диолатных комплексов).

Литература

1. Кочешков, К.А. Методы элементоорганической химии. Сурьма, висмут / К.А. Кочешков, А.П. Сколдинов, Н.Н. Землянский. – М.: Наука, 1976. – 483 с.
2. Kasemann, R. Low temperature liquid phase fluorination of pentafluorophenyl compounds. Preparation and properties of $(C_6F_5)_3AsF_2$, $(C_6F_5)_3SbF_2$, $(C_6F_5)_2SeF_2$, $(C_6F_5)SeO$, $C_6F_5TeF_3$, $Cs[(C_6F_5)_3EF_3]$ (E = As, Sb) / R. Kasemann, D. Naumann // *J. Fluorine Chem.* – 1988. – V. 41. – N. 3. – P. 321–334.
3. Электрохимическое фторирование третичных соединений сурьмы / Е.В. Никитин, А.А. Казакова, О.В. Паракин, Ю.М. Каргин // *Журн. общ. химии.* – 1982. – Т. 52. – Вып. 9. – С. 2027–2029.
4. Turga, W. On pentavalent perfluoroorgano bithmuth compounds / W. Turga, D. Naumann // *Can. J. Chem.* – 1989. – V. 67. – N. 11. – P. 1949–1951.
5. Ruppert, I. Diorganylchalkogen (S, Se, Te) – difluoride durch Direktfluorierung der Sulfide, Selenide und Telluride / I. Ruppert // *Chem. Ber.* – 1979. – Bd. 112. – N. 8. – S. 3023–3030.
6. Ray, P. The preparation of pentafluorophenyl antimony (III) and antimony (V) halides and mixed halides. / P. Ray, A.K. Aggarwal, A.K. Saxena // *J. Fluorine Chem.* – 1989. – V. 42. – N. 2. – P. 163–172.
7. Реакции трицимантренилсурьмы и трицимантренилвисмута с CuX_2 (X = Cl, Br) / В.В. Шарутин, В.Т. Бычков, Ю.Н. Сафьянов и др. // *Журн. общ. химии.* – 1985. – Т. 55. – Вып. 7. – С. 1652–1653.
8. Синтез и строение бис(4-метилбензоата) трис(4-N,N-диметиламинофенил)сурьмы / В.В. Шарутин, В.С. Сенчуринов, О.К. Шарутина, О.В. Чагарова // *Журн. общ. химии.* – 2011. – Т. 81. – № 11. – С. 1789–1792.
9. Bhattacharya, S.N. Oxidative addition reactions of triarylsines and triarylstibines with copper (II) and mercury (II) salts / S.N. Bhattacharya, M. Singh // *Indian J. Chem.* – 1979. – V. 18 A. – N. 6. – P. 515–516.
10. Metal derivatives of organoantimony compounds; reactions of anhydrous ferric chloride with arylantimony compounds / H.K. Sharma, S. Singh, S.N. Dubey, D.M. Puri // *Indian J. Chem. Sect. A.* – 1982. – V. 21 A. – P. 619–621.
11. Asthana, A. Acyl derivatives of main group metals: preparation of benzoyl derivatives of some group V and VI metals and metalloids / A. Asthana, R.C. Srivastava // *J. Organomet. Chem.* – 1989. – V. 366. – N. 3. – P. 281–285.
12. Reactions of triaryl derivatives of group 5 with selenium dioxide / S.I.A. El Sheikh, M.S. Patel, B.C. Smith, C.B. Waller // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1997. – N. 7. – P. 641–644.
13. Faller, J.W. Reactions and properties of oxo-derivatives of (pentamethylcyclopentadienyl) – molybdenum and tungsten / J.W. Faller, Y. Ma // *J. Organomet. Chem.* – 1989. – V. 368. – N. 1. – P. 45–56.
14. Srinivasan, C. Mechanism of oxidation of triphenylphosphine, triphenylarsine and triphenylstibine by potassium peroxydisulfate / C. Srinivasan, K. Pitchumani // *Int. J. Chem. Kinet.* – 1982. – V. 14. – N. 12. – P. 1315–1324.
15. Ruther, R. Triorganoantimon und Triorganobismutdisulfonate Kristal- und Molekul-Strukturen von $(C_6H_5)_3M(O_3SC_6H_5)_2$ (M = Sb, Bi) / R. Ruther, F. Huber, H. Preut // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1986. – Bd. 539. – N. 8. – S. 110–126.
16. Westhoff, T. Synthesis of tris(2,4,6-trimethylphenyl) hydroxoantimony carboxylates. Crystal structure of tris(2,4,6-trimethylphenyl)hydroxoantimony 1-adamantylcarboxylate / T. Westhoff, F. Huber, H. Preut // *J. Organometal. Chem.* – 1988. – V. 348. – N. 2. – P. 185–191.
17. Hiatt, R. The reaction of Hydroperoxides with Triphenylarsine and Triphenylstibine / R. Hiatt, C. McColeman, G.R. Howe // *Canad. J. Chem.* – 1975. – V. 53. – N. 4. – P. 559–563.
18. Термохимия реакции трифенилфосфора, -мышьяка и -сурьмы с гидроперекисью третичного бутила / В.Г. Цветков, Ю.А. Александров, В.Н. Глушакова и др. // *Журн. общ. химии.* – 1980. – Т. 50. – Вып. 2. – С. 256–258.
19. Reactions of Organometallic Compounds with Organic Peroxides / G.A. Razuvaev, V.A. Shushunov, V.A. Dodonov, T.G. Brilkina // In: *Organic Peroxides.* – N. Y.: J. Willey and Sons. – 1972. – V. 3. – P. 141–270.
20. Пероксидные соединения трифенилсурьмы, их синтез и строение / И.Е. Покровская, В.А. Додонов, З.А. Старикова и др. // *Журн. общ. химии.* – 1981. – Т. 51. – Вып. 6. – С. 1247–1253.

21. Alberola, A. The reaction of *p*-quinones with triphenylstibine / A. Alberola, A.M. Gonzalez, F.J. Pulido // *Rev. Roum. Chim.* – 1984. – V. 29. – N. 5. – P. 441–446.
22. Tetraarylbutyldimethylantimony – a new Sb source for Low-temperature organometallic vapor phase epitaxial growth of In Sb / C.H. Chen, G.B. Stringfellow, D.C. Gordon et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 1992. – V. 61. – N. 2. – P. 204–206.
23. Oxidative addition reaction of *o*-quinones to triphenylantimony. Novel triphenylantimony catecholate complexes / V.K. Cherkasov, E.V. Grunova, A.I. Poddel'sky et al. // *J. Organomet. Chem.* – 2005. – V. 690. – N. 5. – P. 1273–1281.
24. Hexacoordinate triphenylantimony(V) complex with tridentate bis-(3,5-di-tert-butyl-phenolate-2-yl)-amine ligand. Synthesis, NMR and X-ray study / A.I. Poddel'sky, N.V. Somov, Yu.A. Kurskii et al. // *J. Organomet. Chem.* – 2008. – V. 693. – N. 21-22. – P. 3451–3455.
25. The binuclear trimethyl/triethylantimony(V) bis-catecholate derivatives of four-electron reduced 4,4'-di-(3-methyl-6-tert-butyl-*o*-benzoquinone) / A.I. Poddel'sky, N.V. Somov, N.O. Druzhkov et al. // *J. Organomet. Chem.* – 2011. – V. 696. – N. 2. – P. 517–522.
26. Radical scavenging activity of sterically hindered catecholate and *o*-amidophenolate complexes of LSb^VPh₃ type / I.V. Smolyaninov, N.A. Antonova, A.I. Poddel'sky et al. // *J. Organomet. Chem.* – 2011. – V. 696. – N. 13. – P. 2611–2620.
27. Reversible Binding of Dioxygen by a Non-transition-Metal Complex / G.A. Abakumov, A.I. Poddel'sky, E.V. Grunova et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2005. – V. 44. – P. 2767–2771.
28. Циклические эндопероксиды на основе катехолатов трифенилсурьмы(V). Обратимое связывание молекулярного кислорода / Г.А. Абакумов, В.К. Черкасов, Е.В. Грунова и др. // *Докл. АН.* – 2005. – Т. 405. – № 2. – С. 199–203.
29. Triphenylantimony(V) Catecholates and *o*-Amidophenolates: Reversible Binding of Molecular Oxygen / V.K. Cherkasov, G.A. Abakumov, E.V. Grunova et al. // *Chem. Eur. J.* – 2006. – V. 12. – N. 14. – P. 3916–3927.
30. Новые инертные по отношению к молекулярному кислороду катехолатные комплексы трифенилсурьмы(V) на основе *o*-хинонов с электроноакцепторными группами / А.И. Поддельский, И.В. Смолянинов, Ю.А. Курский и др. // *Изв. АН. Сер. «Химия».* – 2009. – № 3. – С. 520–525.
31. Triethylantimony(V) complexes with bidentate O,N-, O,O- and tridentate O,N,O'-coordinating *o*-iminoquinonato/*o*-quinonato ligands: Synthesis, Structure and some Properties / A.I. Poddel'sky, N.N. Vavilina, N.V. Somov et al. // *J. Organomet. Chem.* – 2009. – V. 694. – N. 21. – P. 3462–3469.
32. New morpholine- and piperazine-functionalised triphenylantimony(V) catecholates: The spectroscopic and electrochemical studies / A.I. Poddel'sky, I.V. Smolyaninov, Yu.A. Kurskii et al. // *J. Organomet. Chem.* – 2010. – V. 695. – N. 8. – P. 1215–1224.
33. Электрохимические превращения катехолатных и *o*-амидофенолятных комплексов трифенилсурьмы(V) / И.В. Смолянинов, А.И. Поддельский, Н.Т. Берберова и др. // *Коорд. химия.* – 2010. – Т. 36. – N. 9. – С. 650–657.
34. The triphenylantimony(V) *o*-amidophenolates with unsymmetrical N-aryl group for a reversible dioxygen binding / A.I. Poddel'sky, Yu.A. Kurskii, A.V. Piskunov et al. // *Appl. Organomet. Chem.* – 2011. – V. 25. – N. 3. – P. 180–189.
35. Experimental and Theoretical Investigation of Topological and Energetic Characteristics of Sb Complexes Reversibly Binding Molecular Oxygen / G.K. Fukin, E.V. Baranov, C. Jelsch et al. // *J. Phys. Chem. A.* – 2011. – V. 115. – N. 29. – P. 8271–8281.
36. Baumstark, A.L. Insertion reaction of triphenylarsine and triphenylantimony with tetramethyl-1,2-dioxetane: preparation of 2,2-dihydro-4,4,5,5-tetramethyl-2,2,2-triphenyl-1,3,2-dioxarsolane and – dioxastibolane / A.L. Baumstark, M.E. Laandis, P.J. Brooks // *J. Org. Chem.* – 1979. – V. 44. – N. 24. – P. 4251–4253.
37. Reactivity of triphenyl derivatives of group VA elements towards nitric acid / E. Maccarone, A. Passerini, R. Passerini, G. Tassone // *Gazz. Chim. Ital.* – 1989. – V. 119. – N. 10. – P. 545–548.
38. Лодочников, В.И. Изучение реакционной способности соединений AgPbX₃. Взаимодействие с (C₆H₅)₃Sb / В.И. Лодочников, Е.М. Панов, К.А. Кочешков // *Журн. общ. химии.* – 1964. – Т. 34. – Вып. 3. – С. 946–949.

39. Bhattacharya, S.N. Oxidative addition reactions of triarylsarsines and triarylstibines with copper (II) and mercury (II) salts / S.N. Bhattacharya, M. Singh // *Indian J. Chem.* – 1979. – V. 18A. – N. 6. – P. 515–516.
40. Improved methods for the synthesis of antimony triacetate, triphenylantimonyldiacetate and pentaphenylantimony / T.C. Thepe, R.J. Garascia, M.A. Selvoski, A.N. Patel // *Ohio J. Sci.* – 1977. – V. 77. – N. 3. – P. 134–135.
41. Гущин, А.В. Получение органических производных сурьмы(V), висмута(V) и применение их в органическом синтезе: дис. ... д-ра хим. наук / А.В. Гущин. – Нижний Новгород, 1998. – 283 с.
42. Синтез и строение дикарбоксилатов триарилсурьмы $Ar_3Sb[OC(O)R]_2$ ($Ar = Ph, n-Tol$; $R = 2-C_4H_3O, 3-C_5H_4N$) / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакузина и др. // *Коорд. химия.* – 2003. – Т. 29 – № 10. – С. 750–759.
43. Синтез и строение бис(1-адамтанкарбоксилато)-трифенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакузина и др. // *Журн. неорг. химии.* – 2008. – Т. 53. – № 8. – С. 1335–1341.
44. Синтез бис(фенилкарборанилацетата) трифенилсурьмы / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, В.И. Брегадзе, Г.Г. Жигарева // *Журн. общ. химии.* – 2010. – Т. 80. – Вып. 6. – С. 1045.
45. Синтез и строение фторбензоатов тетра- и триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Е.А. Бондарь и др. // *Коорд. химия.* – 2002. – Т. 28. – № 5. – С. 356–363.
46. Особенности строения дикарбоксилатов триорганилсурьмы $R_3Sb[OC(O)R']_2$ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакузина др. // *Коорд. химия.* – 2003. – Т. 29. – № 11. – С. 843–851.
47. Синтез, строение и реакции соединений сурьмы $(Ar_3SbX)_2O$, $X = Hal, NO_2, NO_3, OSO_2R, OC(O)R, OAr$ / В.В. Шарутин, А.П. Пакузина, О.К. Шарутина и др. // *Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения.* – 2002. – №11. – С. 13–22.
48. Пакузина, А.П. Особенности химического поведения и строения арильных соединений сурьмы: дис. ... д-ра хим. наук / А.П. Пакузина; Иркут. ин-т химии. – Иркутск, 2006. – 323 с.
49. Синтез и строение дифенацилфосфината тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, А.П. Пакузина, С.А. Смирнова, Г.К. Фукин // *Коорд. химия.* – 2004. – Т. 30. – № 6. – С. 421–425.
50. One-step synthesis of pentavalent triphenylantimony derivatives $Ph_3Sb(OSiR_3)_2$, $Ph_3Sb(OCH_2CH_2)_2NH$ and $Ph_3Sb(OCH_2CH_2NMe_2)_2$: X-ray molecular structure of $Ph_3Sb(OSiMe_3)_2$ / E.Y.Ladilina, V.V.Semenov, G.K.Fukin et al. // *J. Organomet. Chem.* – 2007. – V. 692. – N. 26. – P. 5701–5708.
51. Реакции трифенилсурьмы с α -диолами в присутствии гидропероксида третичного бутила / В.А. Додонов, С.Н. Забурдяева, Н.Н. Невкина // *Металлорг. хим.* – 1989. – Т. 2. – № 6. – С. 1296–1297.
52. Синтезы производных сурьмы (V) из триметил- и трифенилсурьмы (III), двухатомных фенолов и гидропероксида третичного бутила / В.А. Додонов, А.Ю. Федоров, Р.И. Усятинский и др. // *Изв. АН. Сер. «Химия».* – 1995. – № 4. – С. 748–751.
53. Новый метод синтеза арокситетраарильных соединений сурьмы / В.В. Шарутин, А.П. Пакузина, М.А. Пушили и др. // *Журн. общ. химии.* – 2001. – Т. 71. – Вып. 6. – С. 1045–1046.
54. Синтез и строение бис(2,4,6-трибромфенокси)трифенилсурьмы. / В.В. Шарутин, А.П. Пакузина, М.А. Пушили и др. // *Коорд. химия.* – 2002. – Т. 28. – № 6. – С. 408–411.
55. Сурьмаорганические производные 2,4,6-трибромфенола / В.В. Шарутин, А.П. Пакузина, М.А. Пушили и др. // *Журн. общ. химии.* – 2003. – Т. 73. – Вып. 4. – С. 573–577.
56. Синтез и строение сурьмаорганических пероксидов / В.В. Шарутин, А.П. Пакузина, О.К. Шарутина и др. // *Коорд. химия.* – 2004. – Т. 30. – № 5. – С. 336–343.
57. Синтез и строение μ -пероксо-бис[бромфеноксо)-три-*p*-толилсурьмы] / В.В. Шарутин, А.П. Пакузина, О.В. Субачева и др. // *Коорд. химия.* – 2003. – Т. 29. – № 6. – С. 423–427.
58. Breunig, H.J. Ein μ_4 -Peroxo-komplex des Antimons: Synthese und Struktur von $(o-Tol_2SbO)_4(O_2)_2$ / H.J. Breunig, T. Kruger, E. Lork // *Angew. Chem.* – 1997. – V. 109. – N. 6. – S. 654–655.

59. Breunig, H.J. Oxidation of tetraaryldistibanes: syntheses and crystal structures of diarylantimony oxides and peroxides, $(R_2Sb)_2O$, $(R_2Sb)_4O_6$ and $(R_2SbO)_4(O_2)_2$ ($R = Ph, oTol, p-Tol$) / H.J. Breunig, T. Kruger, E. Lork // *J. Organomet. Chem.* – 2002. – V. 648. – N. 2. – P. 209–213.
60. Синтез и строение бис(ацетофеноноксимата) трифенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, О.В. Молокова и др. // *Коорд. химия.* – 2002. – Т. 28 – № 7. – С. 497–500.
61. Синтез и строение оксиматов тетра- и триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, О.В. Молокова и др. // *Журн. общ. химии.* – 2001. – Т. 71. – Вып. 8. – С. 1317–1321.
62. Синтез и строение диоксиматов триарилсурьмы. / В.В. Шарутин, О.В. Молокова, О.К. Шарутина и др. // *Журн. общ. химии.* – 2004. – Т. 74. – Вып. 10. – С. 1600–1607.
63. Шарутина О.К. Арильные соединения сурьмы(V). Синтез, строение, строения, реакционная способность: дис. ... д-ра хим. наук / О.К. Шарутина; Иркут. ин-т химии. – Иркутск, 2001. – 287 с.
64. Синтез и строение оксиматов трифенилсурьмы / В.А. Додонов, А.В. Гуцин, Д.А. Горькаев и др. // *Изв. РАН. – Сер. хим.* – 2002. – № 6. – С. 965–971.
65. Синтез и строение μ -оксобис[трифенил(фурфуральоксимато)сурьмы (V)] / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, О.В. Молокова и др. // *Журн. общ. химии.* – 2001. – Т. 71. – Вып. 9. – С. 1507–1510.
66. Сульфонаты тетра- и триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Л.П. Панова, В.К. Бельский // *Журн. общ. химии.* – 1997. – Т. 67. – Вып. 9. – С. 1531–1535.
67. Синтез и строение дитозилата три-*n*-толилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Л.П. Панова и др. // *Журн. общ. химии.* – 2002. – Т. 72. – Вып. 2. – С. 249–251.
68. Синтез и строение бис(аренсульфонатов)триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Т.П. Платонова и др. // *Журн. общ. химии.* – 2003. – Т. 73. – Вып. 3. – С. 380–384.
69. Синтез и строение органосульфонов тетра- и трифенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакулина и др. // *Коорд. химия.* – 2004. – Т. 30. – № 1. – С. 15–24.
70. Синтез и строение μ -оксобис[три-*n*-толил(2,5-диметилбензолсульфонато)-сурьмы(V)] / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Н.В. Насонова и др. // *Изв. АН. Сер. хим.* – 1999. – № 12. – С. 2346–2349.
71. Goel, R.G. Organoantimony compounds. VIII. Cleavage of Sb-O-Sb bonds in μ -oxybis(triphenylchloroantimony) and triphenylantimony oxide by methanol and acetylacetone / R.G. Goel, D.R. Ridley // *J. Organomet. Chem.* – 1979. – V. 182. – P. 207–212.
72. Синтез гидроксид(дикетонатов) трифенилсурьмы окислительным методом. / А.В. Гуцин, В.А. Додонов, Р.И. Усятинский и др. // *Изв. АН. Сер. хим.* – 1994. – № 7. – С. 1302–1304.

Поступила в редакцию 01 марта 2012 г.

FEATURES OF OXIDATIVE METHOD OF SYNTHESIS OF ORGANIC ANTIMONY COMPOUNDS (REVIEW)

This review presents the results of the method of synthesis of organic compounds by oxidation of organic derivatives of Sb(III). Much attention is paid to the oxidative addition reactions involving triorganylantimony, hydrogen peroxide and acid.

Keywords: oxidation, triorganylantimony.

Sharutin Vladimir Viktorovich – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Organic Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Шарутин Владимир Викторович – доктор химических наук, профессор кафедр органической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: vvsharutin@rambler.ru

Sharutina Olga Konstantinovna – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Organic Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Шарутина Ольга Константиновна – доктор химических наук, профессор, кафедра органической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: sharutinao@mail.ru

ОБЩЕЕ УРАВНЕНИЕ ДЛЯ ОПИСАНИЯ РАВНОВЕСИЙ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СИСТЕМ

В.И. Голованов, С.М. Кузнецов

Предложено уравнение, позволяющее с единых позиций описывать не только кривые титрования, но также буферные и другие свойства смесей протолитов произвольного состава. Универсальность уравнения обусловлена тем, что при его выводе использовали условие протонного баланса в сочетании с условием гидроксильного баланса, а также функцию Бьеррума. Сформулировано простое правило записи общего уравнения и его следствий. Общность уравнения показана на ряде примеров.

Ключевые слова: кислотно-основные реакции, буферные растворы, потенциометрическое титрование, теория кривых титрования.

В работе [1] предложено общее уравнение для описания кислотно-основного титрования смесей произвольного состава. Обозначенная де Ливье проблема построения модели равновесий кислотно-основных систем в виде единственного уравнения, которое легко исследовать абстрактно-математическими методами, является актуальной задачей как с точки зрения теории кривых титрования, так и с точки зрения практического использования общего уравнения при обосновании и разработке алгоритмов анализа многокомпонентных систем.

При построении общего уравнения кривых титрования в [1] применяют способ рассуждений, при котором результаты физико-химического описания частной системы титрования смеси соляной, уксусной и фосфорной кислот щелочью используют для записи общего уравнения. При таком подходе общность уравнения может быть неполной. В частности видим, что в исследованной образцовой смеси отсутствуют амфолиты.

Проблеме общности количественного описания кривых титрования посвящена недавняя обзорная статья Асуэро и Михайловского [2]. В отличие от [1] авторы обзора строят вывод общего уравнения на основе абстрактной протолитической системы, включающей амфолиты. При этом в качестве компонентов протолитической системы они вынуждены рассматривать такие частицы, как катионы щелочных металлов и анионы сильных кислот, поскольку вывод уравнения строят исходя из условия электронейтральности системы. Такие соли, как хлорид аммония при выводе уравнения не рассматриваются. Авторы работ [1] и [2] ограничиваются рассмотрением только логарифмических кривых титрования. Методы титриметрии с линеаризацией кривых титрования [3, 4] оказываются вне поля зрения теории.

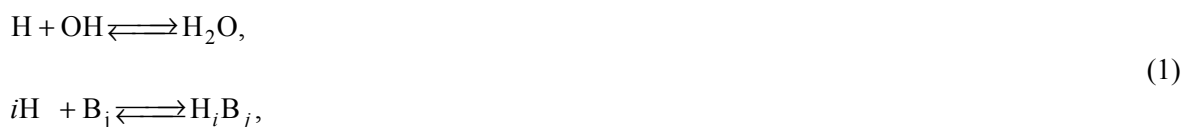
Можно думать, что уравнения, полученные в [1] и [2], являются частным случаем более общего уравнения, из которого в качестве следствий выводятся не только уравнения сигмовидных кривых титрования, но также другие закономерности вне зависимости от способа смешения компонентов, например свойства буферных растворов. Целью работы является обоснование данного положения.

Вывод общего уравнения

В общем случае, как это следует из протолитической теории Бренстеда – Лоури, протолитическая система содержит три типа протолитов: кислоты, основания и амфолиты. Все протолиты взаимодействуют между собой, обмениваясь протоном, и поэтому образуют единую систему. Системный подход позволяет сделать вывод о том, что для закрытой системы должна существовать единственная функция $F(\text{pH}, \mathbf{c}) = 0$, связывающая pH и вектор исходных концентраций протолитов \mathbf{c} .

Кислоты и амфолиты будем рассматривать в качестве протонных комплексов H_iV оснований Бренстеда [5], которые с формальной точки зрения являются центрами координации протонов. Координационное число основания V равно его максимальному эквивалентному числу z_B . Здесь ограничимся рассмотрением протолитических систем, состоящих только из протолитов с одной центральной группой. В разбавленных водных растворах большинство известных протолитов можно считать неассоциированными. Ион гидроксила является центром координации протона. Анионы сильных кислот имеют $z_B = 0$ и поэтому протоны сильных кислот полностью переходят в ион гидроксония.

Пусть, в общем случае, в гомогенном водном растворе протекает r независимых реакций:



где $i = \overline{1, z_j}$, а $j = \overline{1, m}$. Из записи (1) понятно, что индекс j обозначает порядковый номер основания. Знаки зарядов частиц в уравнениях реакций опущены для того, чтобы придать им большую общность. Отсюда реакции (1) также распространяются на случай незаряженных оснований, таких как амины. Координационное число j -го основания – это одновременно его максимальное эквивалентное число, которое обозначено символом z_j . Кислоты и амфолиты, т. е. предельные и промежуточные протонные комплексы будем для краткости называть просто кислотами.

Построение общего уравнения для количественного описания системы реакций (1) начнем с записи уравнения протонного баланса:

$$c(H) + \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^{z_j} ic(H_iV_j) = [H] + \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^{z_j} i[H_iV_j] + \Delta c(H_2O). \quad (2)$$

В левой части уравнения просуммированы исходные концентрации кислот, а справа записаны их концентрации после установления равновесия. Уравнение содержит слагаемое $\Delta c(H_2O) = [H_2O] - c(H_2O)$. Дополнительное количество воды в системе может возникнуть только за счет расходования щелочи, поэтому

$$\Delta c(H_2O) = -\Delta c(OH) = c(OH) - [OH]. \quad (3)$$

Это уравнение является уравнением гидроксильного баланса системы. Подставляя уравнение гидроксильного баланса в уравнение протонного баланса, получаем уравнение, которое в литературе называют протонным условием [5]:

$$c(H) - c(OH) + \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^{z_j} ic(H_iV_j) = [H] - [OH] + \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^{z_j} i[H_iV_j]. \quad (4)$$

Перейдем к дальнейшему исключению неизвестных из уравнения (4). Для этого воспользуемся определением Н. Бьеррума [6] для среднего лигандного числа \bar{n}_j . Исходя из определения функции Бьеррума, запишем

$$\sum_{i=1}^{z_j} i[H_iV_j] = \bar{n}_j \sum_{i=0}^{z_j} c(H_iV_j) = \bar{n}_j c(B_j) + \bar{n}_j \sum_{i=1}^{z_j} c(H_iV_j). \quad (5)$$

После подстановок (5) в (4) получаем

$$[H] - [OH] = c(H) + \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^{z_j} (i - \bar{n}_j) c(H_iV_j) - c(OH) - \sum_{j=1}^m \bar{n}_j c(B_j). \quad (6)$$

Разность $[H] - [OH]$ обозначим так же, как в [1], символом Δ . Переменные Δ и \bar{n}_j в уравнении (6) являются хорошо известными функциями от pH раствора:

$$\Delta = [H] - \frac{K_w}{[H]} = 10^{-pH} - 10^{pH - pK_w}, \quad (7)$$

$$\bar{n}_j = \frac{\sum_i i\beta_{ij}[H]^i}{\left(1 + \sum_i \beta_{ij}[H]^i\right)}. \quad (8)$$

Аналитическая химия

Константы образования β , т. е. константы равновесий (1), обычно вычисляют с использованием таблиц частных ступенчатых констант кислотности или основности по формулам, которые приведены ниже:

$$\lg \beta_i = \sum_{l=1}^i pK_{a,(z-l+1)} \quad \text{или} \quad \lg \beta_i = \sum_{l=1}^i (lpK_w - pK_{b,(z-l+1)}),$$

где $i = \overline{1, z}$ и $l = \overline{1, z}$, а K_w – ионное произведение воды. Для простоты будем полагать, что константы равновесий в уравнениях (7) и (8) являются концентрационными константами. Общность уравнения (6) также не нарушается, если считать константы равновесий в (7) и (8) условными константами.

Уравнения (6)–(8) являются записью общего уравнения кислотно-основных равновесий в водном растворе в параметрической форме. Таким образом, задача по восстановлению функции $F(pH, c) = 0$ нами решена, причем с небольшим числом математических процедур.

Рассмотрим другие варианты представления уравнения (6). Вначале обратим внимание на то, что с точки зрения теории эквивалентов коэффициенты $i = z_{ij}$ имеет смысл эквивалентных чисел соответствующих кислот H_iV_j . Отметим также что, эквивалентные числа сильной кислоты и щелочи равны единице. Формально, для сильных кислот $\bar{n}_j = 0$, а для гидроксила $\bar{n}_j = 1$ независимо от pH раствора. Общее число кислот в системе обозначим как n , а общее число оснований – l . Раскроем двойную сумму и перенумеруем слагаемые в уравнении (6). Кислоты принимают номера $a = \overline{1, n}$. А основаниям назначим номера $b = \overline{1, l}$. Теперь уравнение (6) приняло более простой вид:

$$\Delta = \sum F_a c_a - \sum F_b c_b, \quad (9)$$

где $F_a = z_{ij} - \bar{n}_j$ и $F_b = \bar{n}_j$. Переменные F_a и F_b в [1] названы функциями протонной диссоциации и функциями протонной ассоциации, соответственно.

Заметим, что выражение $\Delta = [H^+] - [OH^-]$ входит во все уравнения, описывающие частные протолитические системы (поскольку оно присутствует в общем уравнении). Однако в литературе Δ не имеет специального названия, что создает определенные терминологические неудобства. Будем называть Δ показателем (характеристикой) протон-гидроксильного баланса. Этот термин соответствует физико-химической сущности Δ . Так в нейтральном растворе показатель протон-гидроксильного баланса равен нулю. Причиной нейтральности среды является взаимная компенсация воздействий кислот и оснований на среду, поскольку при этом $\sum F_a c_a = \sum F_b c_b$.

По своей математической природе функция (9) является билинейной формой. Эти свойства общего уравнения используют в методах потенциометрического анализа с линеаризацией кривых титрования [7].

Уравнение (9) перепишем в другой, более удобной для исследования и вычислений форме. Каждое слагаемое в уравнении умножим и разделим на соответствующее эквивалентное число z_{ij} . Это равносильно тому, что концентрацию протолитов мы выражаем в молях их эквивалентов. При этом переменные F_a и F_b заменяются нормированными величинами k_a и k_b , которые могут принимать значения только в интервале от 0 до 1. Результат преобразования запишем как

$$\Delta = \sum k_a N_a - \sum k_b N_b, \quad (10)$$

где $k_a = 1 - \bar{n}_j / z_{ij}$ и $k_b = \bar{n}_j / z_{ij}$. Эти переменные имеют простое физико-химическое содержание. Переменная k_a характеризует степень депротонирования кислоты, а k_b – степень протонирования основания.

Форма уравнения (10) легко запоминается, что позволяет просто описать его на вербальном уровне. Поэтому при решении частных задач нет необходимости начинать построение модели с записи балансовых уравнений и уравнений закона действующих масс (ЗДМ). Можно воспользоваться правилом записи общего уравнения: **«Показатель протон-гидроксильного баланса раствора равен сумме парных произведений нормальных концентраций кислот (и амфолитов) на степени их депротонирования за вычетом суммы парных произведений нормальных концентраций оснований на степени их протонирования»**. Степень депротонирования сильной кислоты не зависит от pH и всегда $k(HV) = 1$, поскольку реакция $HV + H_2O \rightarrow V^- + H_3O^+$ идет до

конца. Степень протонирования щелочи $k(\text{NaOH}) = 1$, так как реакция $\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Na}^+ + 2\text{OH}^-$ практически необратима.

На практике применяют также дифференциальную форму уравнений (6), (9) или (10). Это, например, зависимость буферной емкости раствора от рН или уравнение дифференциальной кривой титрования. Применяя к уравнению (10) выражение его полного дифференциала, имеем

$$\frac{d\Delta}{d\text{pH}} = \sum \frac{dk_a}{d\text{pH}} N_a - \sum \frac{dk_b}{d\text{pH}} N_b + \sum \frac{dN_a}{d\text{pH}} k_a - \sum \frac{dN_b}{d\text{pH}} k_b. \quad (11)$$

Из уравнения (11) получаем формулу для вычисления буферной емкости:

$$\pi = -\frac{dN(\text{H})}{d\text{pH}} = \frac{dN(\text{OH})}{d\text{pH}} = \sum \frac{dk_a}{d\text{pH}} N_a - \sum \frac{dk_b}{d\text{pH}} N_b - \frac{d\Delta}{d\text{pH}}, \quad (12)$$

$$\text{где } \frac{dk_a}{d\text{pH}} = -\frac{dk_b}{d\text{pH}} = 2,3 \frac{\sum i(i-\bar{n})\beta_i[\text{H}]^i}{1 + \sum \beta_i[\text{H}]^i} \cdot z^{-1}, \quad (13)$$

$$\frac{d\Delta}{d\text{pH}} = -2,3 \frac{[\text{H}]^2 + K_w}{[\text{H}]}. \quad (14)$$

Заметим, что в выражение (13) входит коэффициент крутизны функции образования, формула которого хорошо известна [6].

Нелинейную по рН форму уравнения (12) используют для вычислений буферной емкости, а линейную анаморфозу уравнения применяют при потенциометрическом титровании многокомпонентных смесей кислот [8].

Обсуждение результатов

Полученное нами общее уравнение (10) можно использовать как для описания многокомпонентных буферных растворов, так и для описания кривых титрования. Покажем, что предложенное Р. де Ливье [1] уравнение кислотно-основного титрования является следствием уравнений (9) и (10).

Опираясь на результат моделирования титрования смеси соляной, уксусной и фосфорной кислот щелочью де Ливье постулирует существование общего уравнения кривых титрования вида

$$\frac{V_b}{V_a} = \frac{\sum F_a c_a^0 - \Delta}{\sum F_b c_b^0 + \Delta}, \quad (15)$$

где V_b – добавляемый объем смеси оснований к начальному объему V_a смеси титруемых кислот. Верхний индекс «ноль» указывает на начальные концентрации веществ в смешиваемых растворах. Уравнение (15) описывает сценарий, при котором произвольную смесь кислот титруют произвольной смесью оснований. Уравнение кривой титрования смеси оснований смесью кислот записывается в обратносимметричной по отношению к уравнению (15) форме:

$$\frac{V_a}{V_b} = \frac{\sum F_b c_b^0 + \Delta}{\sum F_a c_a^0 - \Delta}.$$

В [1] переменные F_a и F_b вычисляют с использованием выражений для мольных долей соответствующих протолитов:

$$F_a = \alpha(\text{H}_{n-1}\text{B}) + 2\alpha(\text{H}_{n-2}\text{B}) + 3\alpha(\text{H}_{n-3}\text{B}) + \dots n\alpha(\text{B}), \quad (16)$$

$$F_b = \alpha(\text{H}_1\text{A}) + 2\alpha(\text{H}_2\text{A}) + 3\alpha(\text{H}_3\text{A}) + \dots n\alpha(\text{H}_n\text{A}). \quad (17)$$

Формула для вычисления F_a амфолитов автором [1] не определена. Отсюда теория де Ливье имеет ограничения. В примере [1], взятом для обобщения, нет амфолитов.

Вместе с тем этот недостаток несложно исправить, если воспользоваться нашим уравнением (9). Видим, что уравнение (17) является одной из форм записи функции Бьеррума [9]. Отсюда $F_b = \bar{n}_j$. С другой стороны, при выводе уравнения (9) нами показано, что по своей форме F_a для кислот и амфолитов не различаются. Поэтому уравнение (16) следует переписать как

$$F_a = \sum_{i=0} (z_{ij} - i)\alpha_i = z_{ij} - \bar{n}_j. \quad (18)$$

Понятно, что вычислять F_a и F_b через функцию образования гораздо проще. Кроме того, формулы становятся компактными и удобными для анализа.

Аналитическая химия

Легко убедиться, что уравнение (9) переходит в уравнения де Ливье с учетом того, что при титровании

$$c_a = \frac{c_a^0 V_a}{V_a + V_b} \quad \text{и} \quad c_b = \frac{c_b^0 V_b}{V_a + V_b}.$$

Уравнения вида (15) полезны при вычислениях титровальной доли p или погрешности титрования $\delta_t = p - 1$. Уравнение для вычисления p найдем из уравнения (10). Пусть смесь кислот титруют смесью оснований, добавляя переменный объем V_b с суммарной концентрацией $\sum N_b^0$ к объему титруемого раствора V_a , общая концентрация которого $\sum N_a^0$. Решение уравнения (10) относительно титровальной доли имеет вид

$$p = \frac{V_b \sum N_b^0}{V_a \sum N_a^0} = \frac{\sum k_a q_a - \Delta / \sum N_a^0}{\sum k_b q_b + \Delta / \sum N_b^0}, \quad (19)$$

где q_a и q_b – мольные доли соответствующих протолитов в исходных растворах. Если разведением титруемого раствора пренебрегают, то второй член в знаменателе правой части уравнения исчезает. Переставляя местами в уравнении (19) числитель и знаменатель получаем уравнение, описывающее титрование оснований смесью кислот.

Компоненты протолитической системы при титровании можно группировать по признаку их вхождения в исходный титруемый раствор V_s или в раствор титранта V_t вне зависимости от кислотно-основных свойств компонентов. На это обстоятельство указывают в [1]. Например, в качестве примесей кислоты могут присутствовать в основаниях и наоборот. Исходя из того, что загрязнение кислоты ее солью равносильно загрязнению кислоты эквивалентным количеством щелочи, а присутствие солей оснований в растворе оснований равнозначно загрязнению раствора сильной кислотой, уравнение (15) примет вид

$$\frac{V_t}{V_s} = \frac{\sum k_a N_{a,s}^0 - N_s^0(\text{OH}) - \Delta}{\sum k_b N_{b,t}^0 - N_t^0(\text{H}) + \Delta}. \quad (20)$$

При обратном титровании дробь в правой части уравнения (20) обращают.

Уравнения кривых титрования в записях (15), (19) и (20) полезны при восстановлении зависимости V_t от pH. Такую кривую называют [1] выходной кривой (the progress curve). Чаще рассчитывают зависимость pH от объема титранта. Выходную кривую получают в виде алгебраического решения. Тогда как зависимость pH от V_t , т. е. логарифмическую кривую титрования, можно рассчитать только численно. С математической точки зрения уравнение выходной кривой является обратной функцией для уравнения кривой титрования.

Расчеты кривых титрования обычно выполняют с использованием метода Ньютона. Для этого общее уравнение (10) при титровании кислот основаниями записывают в виде:

$$F(\text{pH}, N^0) = v_s \sum k_a N_a^0 - v_t \sum k_b N_b^0 - \Delta = 0, \quad (21)$$

где $v_s = V_s / (V_s + V_t)$ и $v_t = V_t / (V_s + V_t)$ – объемные доли титруемого раствора и раствора титранта в их смеси. Если титруют основания кислотами, то уравнение (21) заменяют на $F(\text{pH}, N^0) = v_t \sum k_a N_a^0 - v_s \sum k_b N_b^0 - \Delta = 0$.

Дифференциальную кривую титрования раствора кислот щелочью вычислим по формуле

$$\frac{dpH}{dV_{\text{OH}}} = \frac{V_s c_{\text{OH}}^0}{(V_s + V_{\text{OH}})^2} \pi^{-1}. \quad (22)$$

Аналогичная формула справедлива в случае, если титрант – это сильная кислота. Из сравнения уравнений (22) и (12) видим, что полученную экспериментально дифференциальную кривую титрования можно линеаризовать, пересчитав ее в линейную по N_a^0 переменной:

$$Z = \frac{c_{\text{OH}}^0 \left(\frac{dpH}{dV} \right)^{-1}}{V_s + V_{\text{OH}}} - \frac{(V_s + V_{\text{OH}}) \frac{d\Delta}{pH}}{V_s} = \sum \frac{dk_a}{dpH} N_a^0.$$

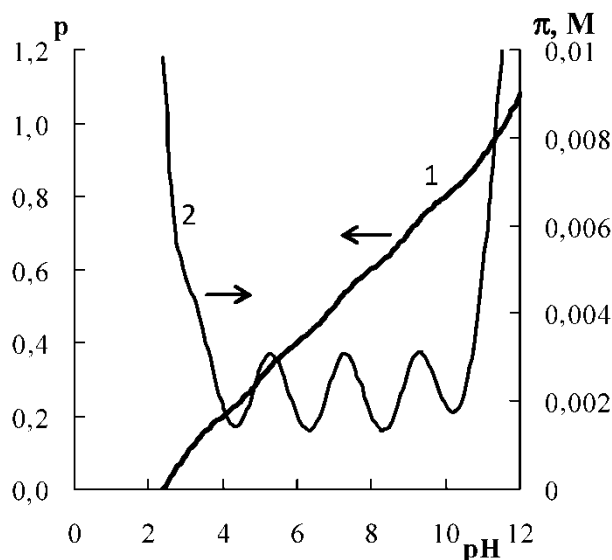
В качестве численного примера рассмотрим вычисление состава и буферной емкости универсальной буферной смеси в зависимости от рН буферирования. Смесь готовят из пяти ($n = 5$) одноосновных кислот и щелочи. Общую концентрацию кислот примем равной 0,1 н. Причем все кислоты присутствуют в эквимольных количествах. Показатели констант кислотности образуют арифметическую прогрессию: $pK_i = 3 + 2(i - 1)$. Общие уравнения (10) и (12) в данной задаче примут вид:

$$\frac{c(\text{OH})}{\sum c_a} = n^{-1} \sum k_a - \frac{\Delta}{\sum c_a}, \quad (23)$$

$$\pi = n^{-1} \sum c_a \times \sum k'_a - \frac{d\Delta}{dpH_a}. \quad (24)$$

Расчеты выполним в электронных таблицах.

Результаты количественного описания буферной смеси приведены на рисунке. В данном примере нас, прежде всего, интересовали вычислительные аспекты применения общего уравнения. Отметим, что использование в качестве аргументов уравнений (10) и (11) функций образования дает не только теоретическое, но и вычислительные преимущества.



Выходная кривая (1) и кривая буферной емкости (2)
универсального буферного раствора (пояснения в тексте)

Расчеты в электронных таблицах по уравнениям (23) и (24) существенно облегчаются с использованием процедур-функций, текст которых приводим ниже:

```
Public Function FormFunc(lgK As Range, _
pX As Variant) As Variant
'Вычисление функции Бьеррума при
'произвольном числе ступенчатых констант.
Dim i As Integer
Dim N As Integer
N = lgK.Count
A = 0: B = 1
For i = 1 To N
    A = A + i * 10 ^ (lgK(i) - i * pX)
    B = B + 10 ^ (lgK(i) - i * pX)
Next i
FormFunc = A / B
End Function
```

```
Public Function SlopFormFunc(lgK As Range, _
pX As Variant) As Variant
'Вычисление крутизны функции Бьеррума.
N = lgK.Count
A = 0: B = 1
For i = 1 To N
    A = A + i * 10 ^ (lgK(i) - i * pX)
    B = B + 10 ^ (lgK(i) - i * pX)
Next i
FF = A / B
Num = 0: D = 1
For i = 1 To N
    Num = Num + i * (i - FF) * 10 ^ (lgK(i) - i * pX)
    D = D + 10 ^ (lgK(i) - i * pX)
Next i
SlopFormFunc = Num / D ^ 2
End Function
```

Общее уравнение равновесий в кислотно-основных системах можно использовать в следующих приложениях:

- 1) для расчета логарифмических и дифференциальных кривых титрования;
- 2) для расчета pH и буферной емкости буферных растворов произвольного состава;
- 3) при выводе уравнений для приближенных расчетов равновесий;
- 4) для генерирования и исследования алгоритмов потенциометрических методов анализа с линеаризацией кривых титрования.

Пункты 3 и 4 проиллюстрируем примерами.

Известную формулу для расчета pH буферного раствора, составленного из кислоты HB и ее соли, получим из уравнения (10), переписав его с учетом граничных условий задачи в виде

$$\Delta = \frac{1}{1 + K_a^{-1}[\text{H}]} c(\text{HB}) - \frac{K_a^{-1}[\text{H}]}{1 + K_a^{-1}[\text{H}]} c(\text{B}) \quad (25)$$

Полагая $\Delta \approx 0$, имеем уравнение Гендерсона

$$\text{pH} \approx \text{p}K_a + \lg \frac{c(\text{B})}{c(\text{HB})}. \quad (26)$$

Из уравнения (10), накладывая на него очевидные из условия задачи ограничения, найдем уравнение графика Грана для определения содержания суммы оснований при титровании сильной кислотой. Будем полагать, что на кривой титрования существует область pH, в которой степени протонирования k_b всех оснований равны единицы. Отсюда следует, что в кислой области

$$(V_s + V_t)10^{-\text{pH}} = V_t c^0(\text{H}) - V_s \sum N_b^0 = V_t c^0(\text{H}) - V_{t,eq} c^0(\text{H}). \quad (27)$$

Точка пересечения прямой (27) с осью объема титранта соответствует его эквивалентному объему $V_{t,eq}$. Отсюда находят суммарную концентрацию оснований $\sum N_b^0$.

В заключение отметим, что впервые общее уравнение кривых кислотно-основного титрования было опубликовано в руководстве [9]. При выводе уравнения учитывали, также как автор [1], баланс по протону и условие электронейтральности. Однако уравнение [11], так же как уравнение [1], не описывает случай титрования амфолитов. Разведением титруемого раствора титрантом в [9] пренебрегают.

В работе [10] показано, что общие уравнения кривых не только кислотно-основного, но также комплексометрического, осадительного и окислительно-восстановительного титрований можно получить на основе закона постоянных отношений (ЗПО) [11]. При выводе на основе ЗПО исключаются трудности, связанные с записью условия электронейтральности для системы протолитов произвольного состава. В данной работе эти трудности преодолеваются за счет комбинирования уравнения протонного баланса с уравнением гидроксильного баланса. Использование этого сочетания делает вывод общего уравнения более наглядным и, кроме того, подчеркивает роль воды как протолита в балансовых соотношениях.

Литература

1. De Levie, R. General Expressions for Acid-Base Titrations of Arbitrary Mixtures / R. de Levie // *Anal. Chem.* – 1996. – V. 68. – P. 585–590.
2. Asuero, A.G. Comprehensive Formulation of Titration Curves for Complex Acid-Base Systems and Its Analytical Implications / A.G. Asuero, T. Michalowski // *Critical Rev. Analyt. Chem.* – 2011. – V. 41. – P. 151–187.
3. Мигдли, Д. Потенциометрический анализ вод / Д. Мигдли, К. Торренс. – М.: Мир. 1980. – 516 с.
4. Марьянов, Б.М. Методы линеаризации в инструментальной титриметрии / Б.М. Марьянов. – Томск: Изд-во Томского ун-та, 2001. – 157 с.
5. Батлер, Дж. Н. Ионные равновесия / Дж. Н. Батлер. – Л.: Химия, 1973. – 446 с.
6. Бьеррум, Я. Образование аминов металлов в водном растворе / Я. Бьеррум. – М.: ИЛ, 1961. – 308 с.
7. Yongnian, Ni. Simultaneous determination of mixtures of acids by potentiometric titration / Ni. Yongnian // *Anal. Chim. Acta.* – 1998. – V. 367. – P. 145–152.

8. Moisiso, T. A simple method for the titration of multicomponent acid-base mixtures / T. Moisiso, M. Heikonen // *Fresenius J. Anal. Chem.* – 1996. – V. 354. – P. 271–277.
9. Алексеевский, Е.В. Количественный анализ / Е.В. Алексеевский, Р.К. Гольц, А.П. Мусакин. – Л.; М.: Госхимиздат, 1953. – 640 с.
10. Голованов, В.И. Математическое моделирование кривых титрования / В.И. Голованов // *Журн. аналитич. химии.* – 1989. – Т. 64, № 3. – С. 556–564.
11. Пригожин, И. Химическая термодинамика / И. Пригожин, Р. Дефей. – Новосибирск: Наука, 1966. – 509 с.

Поступила в редакцию 11 января 2012 г.

GENERAL EQUATION FOR DESCRIPTION OF EQUILIBRIUM IN ACID-BASE SYSTEMS

The equation has been offered, which allows a unified description not only of the titration curves, but also of buffers and other properties of arbitrary acid-base mixtures. The universality of the equation is due to the fact that in the derivation of the equation the condition of proton balance has been used in conjunction with the condition of the hydroxyl balance, as well as Bjerrum's function. A simple rule for writing has been formulated for the general equation and its consequences. The generality of the equation is shown in several examples.

Keywords: acid-base reactions, buffer solutions, potentiometric titration, titration curves theory.

Golovanov Vladimir Ivanovich – Doctor of Science (Chemistry), Professor, Head of Analytical Chemistry Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Голованов Владимир Иванович – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. Ленина, 76.

E-mail: golovanov-viv@yandex.ru

Kuznetsov Sergei Mikhailovich – web-developer, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Кузнецов Сергей Михайлович – веб-разработчик образовательных ресурсов по химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. Ленина, 76.

E-mail: sinisha@sinisha.ru

Физическая химия

УДК 544.653.2

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ХРОМА, ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ CO₂ НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ НАСОСНО-КОМПРЕССОРНЫХ ТРУБ

И.В. Костицына, А.Г. Тюрин, В.П. Паршуков, А.И. Бирюков

Проведены исследования коррозионной стойкости хромистых сталей (26ХМФА; 15Х5М; 20Х13) в условиях движущейся среды при повышенной температуре и давлении углекислого газа. Установлено, что с увеличением температуры скорость локальной коррозии исследуемых материалов уменьшается.

Ключевые слова: углекислотная коррозия, сталь, насосно-компрессорные трубы.

Введение

Проблема углекислотной коррозии стала приобретать все большее значение в связи с началом разработки глубокозалегающих газоконденсатных месторождений с высокими пластовыми температурами, давлениями и содержанием CO₂ до 5 % [1]. Способность работать в условиях агрессивных сред при повышенных температурах и давлении имеют трубы из нержавеющей сталей со специальными свойствами, легированные хромом, никелем и молибденом.

Использование же обычных углеродистых сталей в качестве материала насосно-компрессорных труб (НКТ) ограничено высокой коррозионной активностью добываемой жидкости. Ряд производителей трубной продукции, в частности Tenaris Group и Sumitomo [2, 3], для сред с высоким содержанием углекислого газа и низким содержанием сероводорода рекомендуют применять трубы из сталей типа 3Cr с содержанием хрома около 3 %. По данным российских исследователей сталь 15Х5М с содержанием хрома 5 % характеризуется высокой стойкостью к углекислотной коррозии [4, 5].

Цель настоящего исследования – изучение коррозионного поведения сталей с различным содержанием хрома, применяющихся для изготовления НКТ, в условиях повышенной температуры и давления углекислого газа.

Экспериментальная часть

Объектом исследования выступали образцы от насосно-компрессорных труб, изготовленных из сталей 26ХМФА, 15Х5М и 20Х13. Химический состав исследуемых сталей представлен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав исследуемых сталей

Марка стали	Содержание элементов, мас. %										
	C	Mn	Si	S	P	Cr	Mo	Ni	Cu	Ti	V
26ХМФА	0,25	0,56	0,25	0,004	0,009	0,87	0,16	0,1	0,16	0,007	0,04
15Х5М	0,12	0,36	0,28	0,006	0,011	4,70	0,47	0,15	0,20	–	0,01
20Х13	0,21	0,63	0,55	0,007	0,020	12,54	–	0,13	0,04	<0,005	–

Испытания проводили с помощью испытательного стенда Cortest. Он представляет собой замкнутый контур, снабженный насосом, двумя нагревательными емкостями, герметичной емкостью для закачки раствора, газовой разводкой, а также датчиками скорости, давления и температуры.

Перед испытаниями измеряли при помощи микрометра геометрические параметры образцов с точностью до 0,01 мм, обезжировали образцы ацетоном и взвешивали на аналитических весах с точностью до 0,00005 г.

Испытательная среда представляла собой 5 % раствор NaCl в дистиллированной воде, насыщенный углекислым газом до необходимого давления. Раствор готовили в емкости, предварительно деаэрированной азотом. В испытательный стенд помещали исследуемые образцы, контур продували азотом, герметизировали и заполняли испытательной средой. pH испытательной среды составлял 6. Устанавливали необходимую температуру и давление углекислого газа. Испытания проводили при скорости движения среды 0,1 м/с. Экспозиция образцов составила 240 часов.

Испытания проводили при температурах 100, 150, 200 °С и давлении $P(\text{CO}_2)=3$ МПа.

По окончании заданного времени испытания сбрасывали давление, образцы извлекали, фотографировали, очищали от продуктов коррозии, сушили и взвешивали на аналитических весах с той же точностью. Также проводили определение глубины коррозионных поражений методом двойного фокусирования при помощи микроскопа.

От каждой марки стали отбирали образец для исследования продуктов коррозии на электронном сканирующем микроскопе JSM 6490 с энергодисперсионной приставкой. Анализ химического состава продуктов коррозии проводился с точностью до 0,01 %. Также проводился рентгенофазовый анализ на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 в монохроматизированном K_α -излучении хромового анода. Длина волны составляла 2,29092 Å. Исследования проводили в интервале двойных углов дифракции 30–100 град (диапазон межплоскостных расстояний – 4,42–1,50 Å). Рентгенофазовый анализ проводился в лаборатории технической диагностики ИМАШ УрО РАН с точностью до 5 %.

Результаты и обсуждение

Результаты определения скоростей равномерной и локальной коррозии представлены в табл. 2 и на рис. 1 и 2.

Таблица 2

Скорость коррозии исследуемых сталей при температурах 100, 150, 200 °С и $P(\text{CO}_2)=3$ МПа

Марка стали	26ХМФА			15Х5М			20Х13		
	100°С	150°С	200°С	100°С	150°С	200°С	100°С	150°С	200°С
Скорость равномерной коррозии, мм/год	2,88	2,05	1,20	7,17	5,86	0,05	0,03	0,89	0,31
Скорость локальной коррозии, мм/год	3,80	0,76	0,48	2,53	1,93	0,34	0,13	0,33	0,20

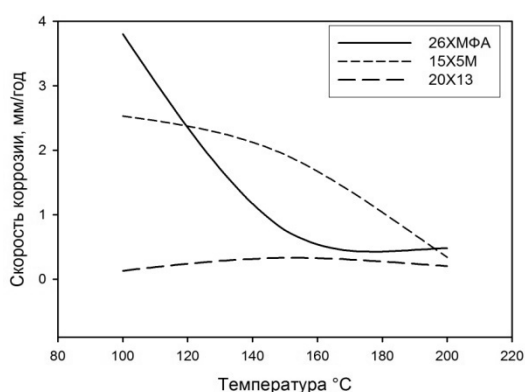


Рис. 1. Влияние температуры на скорость равномерной коррозии исследуемых сталей при $P(\text{CO}_2)=3$ МПа

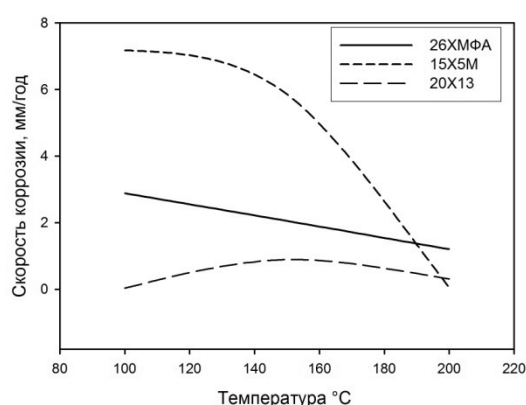


Рис. 2. Влияние температуры на скорость локальной коррозии исследуемых сталей при $P(\text{CO}_2)=3$ МПа

Из анализа рис. 1 и 2 видно, что изменение скорости как равномерной, так и локальной коррозии от температуры носит одинаковый характер, но между показателями скоростей равномерной и локальной коррозии для отдельно взятого материала закономерностей нет. В дальнейшем, в качестве показателя коррозии рассматривали скорость локальной коррозии как наиболее практически значимую.

Скорость коррозии стали 26ХМФА уменьшается с увеличением температуры. Наиболее высокая скорость коррозии для данной стали наблюдается при температуре испытаний 100 °С (3,8 мм/год). Для стали 15Х5М характерно уменьшение скорости коррозии с увеличением температуры. При 150 °С скорость коррозии для стали 15Х5М больше скорости коррозии стали 26ХМФА на единицу. Скорость коррозии для стали 20Х13 практически не зависит от изменения температуры испытаний.

Согласно литературным данным [6, 7], при различных температурах на поверхности углеродистых сталей, к которым относится сталь 26ХМФА, образуются различные пленки продуктов коррозии. При этом наблюдается усиление их защитных свойств с ростом температуры. При температуре 100 °С на поверхности стали образуется преимущественно рыхлая пленка карбоната железа FeCO_3 , не обладающая защитными свойствами. А при более высоких температурах образуются фазы Fe_3O_4 и/или Fe_2O_3 . Магнетит с его кубической решеткой шпинельного типа, благодаря хорошему размерно-структурному соответствию, образует на поверхности железа и стали покрытие с высокой адгезией, покрытое тонкой пленкой Fe_2O_3 . Данное покрытие обладает малой проницаемостью и, следовательно, проявляет защитные свойства.

Данный факт подтверждается построенными диаграммами состояния $\text{Fe} - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 100, 150, 200 °С, $P(\text{CO}_2)=3$ МПа и активностях ионов железа в растворе $a_i = 10^{-6} - 1$ моль/л (рис. 3–5). Замечено, что область образования FeCO_3 уменьшается с увеличением температуры, и, очевидно, при температурах выше 100 °С в данных условиях на поверхности образуется преимущественно плотная оксидная пленка, состоящая из оксидов железа, которая предотвращает дальнейшее растворение металла. Термодинамические выводы согласуются с полученными результатами по скорости коррозии для стали 26ХМФА.

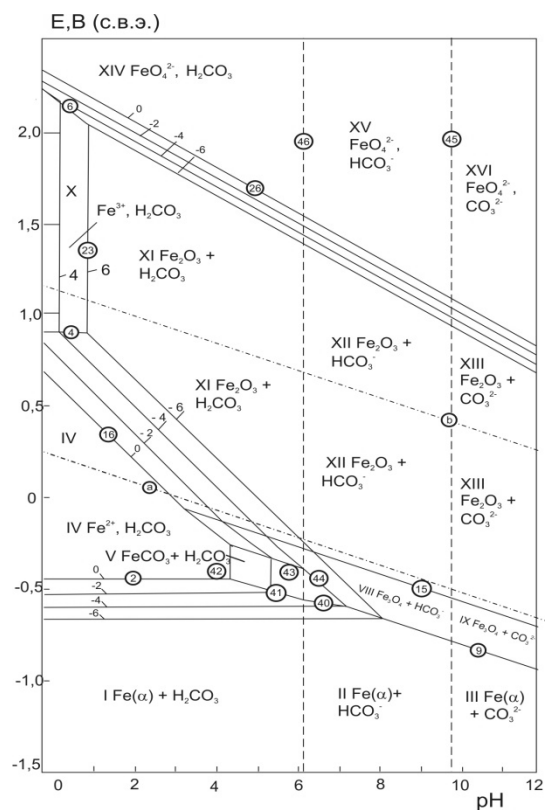


Рис. 3. Диаграмма состояния $\text{Fe} - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при $t=100^\circ\text{C}$, $P(\text{CO}_2)=3$ МПа и активностях ионов железа в растворе $a_i = 10^{-6} - 1$ моль/л

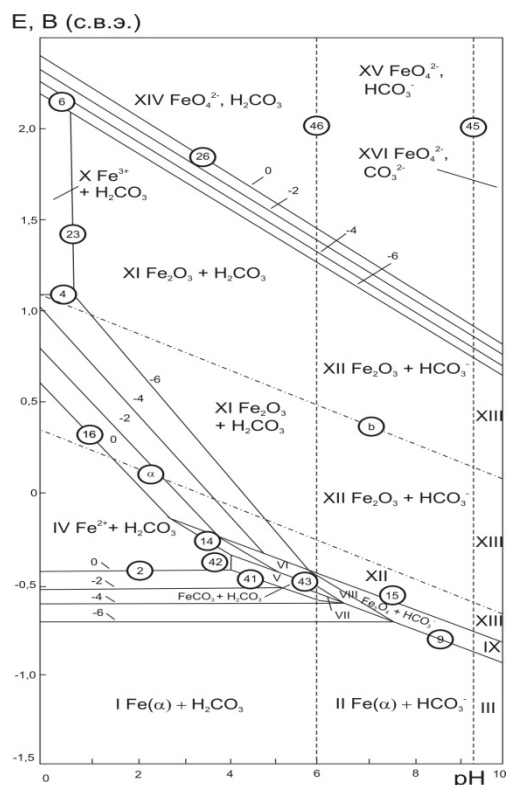


Рис. 4. Диаграмма состояния $\text{Fe} - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при $t=150^\circ\text{C}$, $P(\text{CO}_2)=3$ МПа и активностях ионов железа в растворе $a_i = 10^{-6} - 1$ моль/л

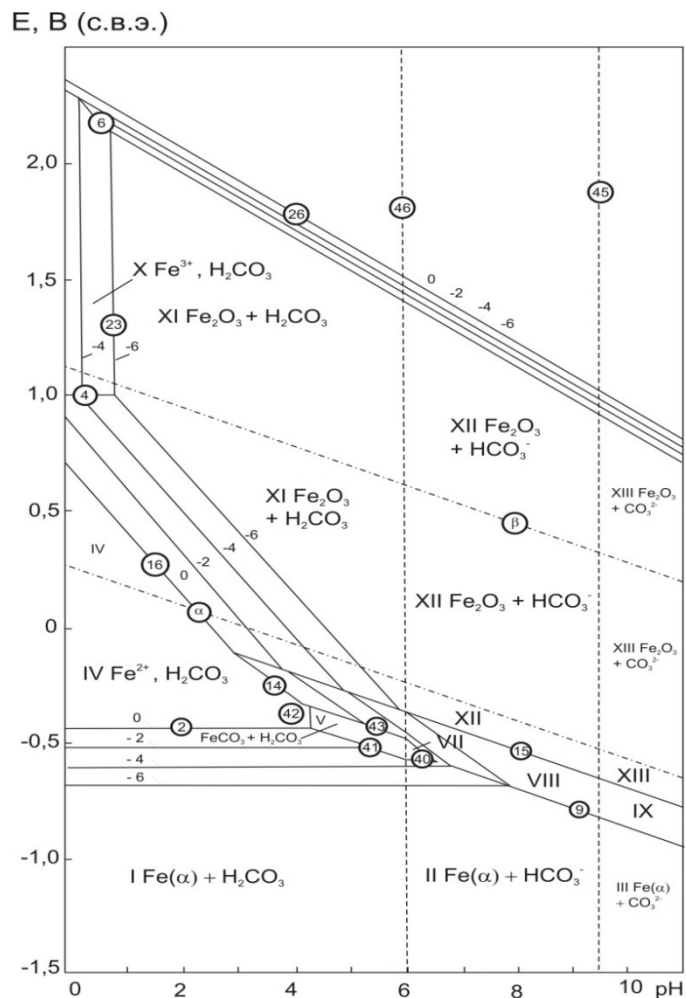


Рис. 5. Диаграмма состояния Fe – CO_2 – H_2O при $t=200$ °С, $P(\text{CO}_2)=3$ МПа и активностях ионов железа в растворе $a_i = 10^{-6}$ – 1 моль

По данным, полученным с помощью электронного сканирующего микроскопа (рис. 6), с ростом температуры на образцах из стали 26ХМФА, наблюдается уплотнение слоя продуктов коррозии, содержание железа и кислорода в продуктах коррозии значительно и возрастает с ростом температуры на фоне достаточно небольшого содержания хрома, особенно при температуре 200 °С. Это также свидетельствует, видимо, об образовании достаточно плотной пассивационной пленки, состоящей из оксидов железа.

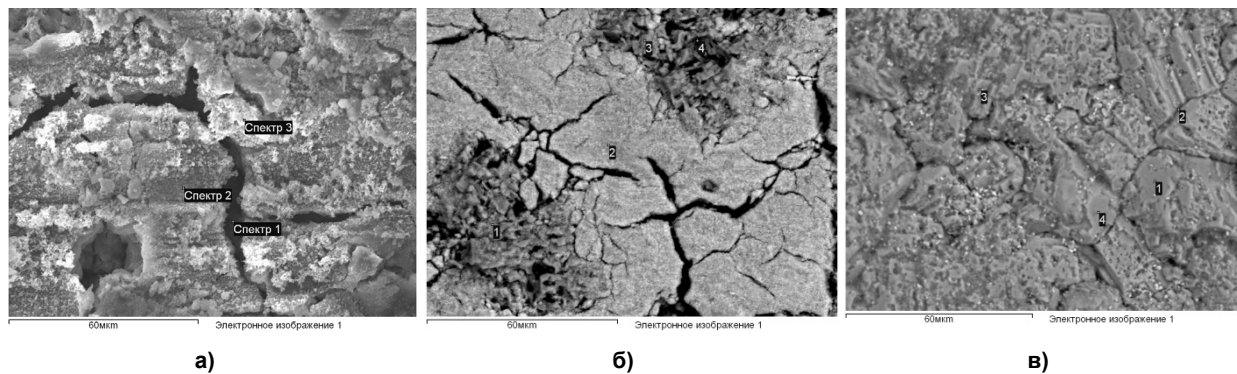


Рис. 6. Состав продуктов коррозии на образце стали 26ХМФА:
а – при $t=100$ °С и $P(\text{CO}_2)=3$ МПа О – 22,05 %; Cr – 13,38 %; Fe – 43,58 %;
б – при $t=150$ °С и $P(\text{CO}_2)=3$ МПа О – 21,59 %; Cr – 10,07 %; Fe – 62,04 %;
в – при $t=200$ °С и $P(\text{CO}_2)=3$ МПа О – 27,89 %; Cr – 1,06 %; Fe – 69,90 %

Физическая химия

Для проведения рентгенофазового анализа, исходя из марочного состава сталей и состава среды, в которой находились образцы, по каталогу Американского общества испытания материалов (ASTM) и литературным источникам [8] был составлен перечень фаз, которые могут содержаться в предоставленных продуктах коррозии. В табл. 3 приведены те фазы, дифракционные максимумы от которых соответствуют рефлексам, наблюдаемым на рентгенограммах. В числителе указано количество рентгеновских рефлексов той или иной фазы, зафиксированных на дифрактограмме, в знаменателе – число рефлексов от этой фазы, которые должны наблюдаться в исследованном интервале углов согласно справочным данным. Предполагалось, что чем ближе к единице это отношение, тем больше вероятность нахождения данной фазы в пробе.

Таблица 3

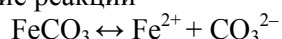
Данные рентгенофазового анализа

Фаза Образец	FeO	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	Fe ₂ (OH) ₂ CO ₃	Fe(HCO ₃) ₂	FeCO ₃	Cr ₇ C ₃
20X13, 100 °С	0/3	0/11	0/8	0/53	0/12	1/8	0/9
20X13, 150 °С	2/3	0/11	2/8	5/53	2/12	7/8	5/9
20X13, 200 °С	2/3	0/11	3/8	7/53	2/12	8/8	6/9
26ХМФА, 100 °С	1/3	3/11	1/8	5/53	2/12	8/8	5/9
26ХМФА, 150 °С	1/3	3/11	1/8	9/53	3/12	8/8	5/9
26ХМФА, 200 °С	1/3	2/11	4/8	7/53	5/12	8/8	5/9
15X5M, 100 °С	2/3	0/11	2/8	6/53	0/12	8/8	3/9
15X5M, 150 °С	2/3	0/11	0/8	6/53	0/12	8/8	2/9
15X5M, 200 °С	2/3	0/11	4/8	5/53	2/12	8/8	3/9

По результатам рентгенофазового анализа содержание оксидов железа FeO, Fe₂O₃ и Fe₃O₄ в продуктах коррозии стали 26ХМФА маловероятно. Исключение составляет образец стали 26ХМФА, выдержанный в испытательной среде при 200 °С: на соответствующей дифрактограмме имеются 4 из 8 линий от оксида Fe₃O₄.

Также маловероятно нахождение в продуктах коррозии стали 26ХМФА карбонатов Fe₂(OH)₂CO₃ и Fe(HCO₃)₂. В то же время на дифрактограммах образцов этой стали имеются все 8 линий, соответствующих FeCO₃, т. е. наибольшей вероятностью обнаружения на поверхности продуктов коррозии данной стали во всем диапазоне исследованных температур обладает карбонат железа FeCO₃ (табл. 3).

Объясняется это, видимо, особенностями растворимости карбоната железа в различных условиях. Растворимость FeCO₃ растет с повышением давления CO₂ и падает с повышением температуры, поэтому повышение температуры и pH среды благоприятствуют защитным свойствам его пленок, улучшая их адгезию и уменьшая проницаемость. Связано это, очевидно, с тем, что при возрастании pH уменьшается концентрация ионов водорода H⁺, способных сместить равновесие реакции



вследствие связывания ионами водорода карбонат-ионов.

Таким образом, с повышением температуры испытаний до 200 °С, при постоянном давлении CO₂ и постоянном pH равном 6, на поверхности стали 26ХМФА образуется двухслойная пленка продуктов коррозии: оксидная пленка, состоящая из оксидов железа Fe₃O₄ и Fe₂O₃, и слой FeCO₃, отличающийся при повышенных температурах малой проницаемостью и большими защитными свойствами.

При приготовлении порошковых проб для рентгенофазового анализа основную массу пробы составил карбонат железа FeCO₃, образующийся поверх пассивационной пленки, что и дало та-

кие большие вероятности его нахождения. Следует отметить, что вероятность нахождения Fe_3O_4 на стали 26ХМФА наибольшая при 200 °С.

При пассивации железохромистых сплавов с содержанием хрома от 3 % по мере снижения содержания хрома в поверхностном слое возможны следующие стадии процесса [7]:

- I. α -фаза (сплав) + $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{к})$;
- II. α -фаза (сплав) + $\text{FeCr}_2\text{O}_4(\text{ш})$;
- III. α -фаза (сплав) + $[\text{Fe}(\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x)\text{O}_4]_{\text{ш.р.}}$.

Для железохромистых сталей при концентрациях хрома в сплавах ниже первой пороговой концентрации (порядка 12 мас. %) первая и вторая стадии процесса пассивации являются неустойчивыми: хрома в поверхностном слое недостаточно, чтобы образовать сплошной пассивирующий слой Cr_2O_3 (I стадия) или чистого хромита железа FeCr_2O_4 (II стадия) и процесс завершается образованием на поверхности сплава смешанной шпинели $\text{Fe}(\text{Fe}_x\text{Cr}_{2-x})\text{O}_4$ (III стадия). Поскольку магнетит Fe_3O_4 и хромит железа FeCr_2O_4 неограниченно смешиваются друг с другом, коррозионная стойкость железохромистых сплавов плавно возрастает при увеличении содержания хрома, т.е. при увеличении доли FeCr_2O_4 в Fe_3O_4 . При концентрации хрома в железе порядка 12 мас. % и выше обеспечиваются условия для создания на сплаве стабильной пассивирующей пленки чистого хромита железа FeCr_2O_4 , дающего наилучший пассивирующий эффект среди всех шпинелей системы железо – хром [7].

Таким образом, на поверхности стали 15X5M с содержанием хрома 5 % образовывалась смешанная шпинель $\text{Fe}(\text{Fe}_x\text{Cr}_{2-x})\text{O}_4$, обладающая меньшими защитными свойствами, что объясняет высокую скорость коррозии стали 15X5M при 150 °С. Низкая скорость коррозии данной стали при температуре 200 °С объясняется образованием двухслойной пленки продуктов коррозии: смешанной шпинели $\text{Fe}(\text{Fe}_x\text{Cr}_{2-x})\text{O}_4$ и карбоната железа FeCO_3 .

По данным, полученным с помощью электронного сканирующего микроскопа (рис. 7), слой продуктов коррозии на поверхности стали 15X5M при всех исследованных температурах рыхлый, по мере возрастания температуры испытаний возрастает содержание железа в продуктах реакции и уменьшается содержание хрома. Увеличение содержания железа свидетельствует, видимо, об образовании слоя карбоната железа поверх хромсодержащей шпинели $\text{Fe}(\text{Fe}_x\text{Cr}_{2-x})\text{O}_4$. Это подтверждается и результатами рентгеноструктурного анализа (табл. 3).

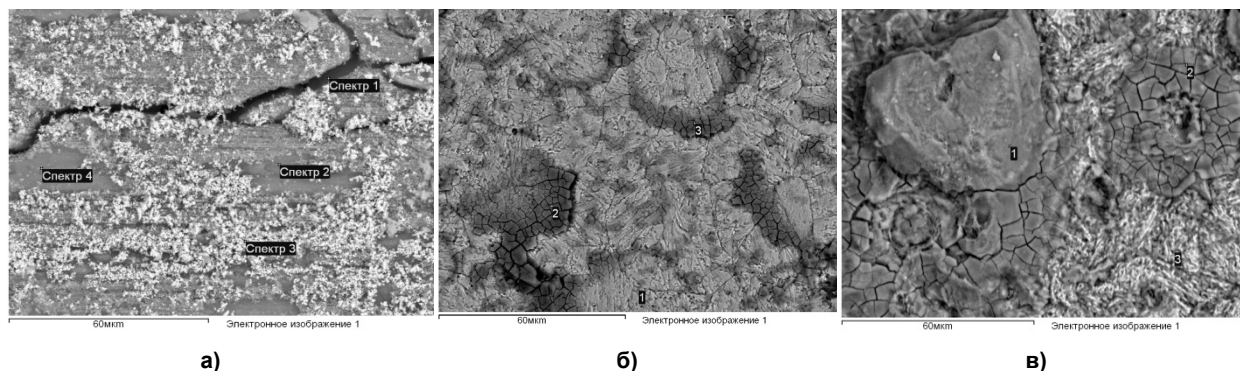


Рис. 7. Состав продуктов коррозии на образце стали 15X5M:
а – при $t=100$ °С и $P(\text{CO}_2)=3$ МПа О – 25,84 %; Cr – 42,29 %; Fe – 4,75 %;
б – при $t=150$ °С и $P(\text{CO}_2)=3$ МПа О – 23,69 %; Cr – 9,98 %; Fe – 63,58 %;
в – при $t=200$ °С и $P(\text{CO}_2)=3$ МПа О – 21,84 %; Cr – 4,12 %; Fe – 69,83 %

На дифрактограммах продуктов коррозии стали 15X5M содержание чистых оксидов железа маловероятно, за исключением магнетита Fe_3O_4 , число рефлексов которого в образце стали 15X5M, подвергнутого коррозионному испытанию при температуре 200 °С, достигает 4 из 8 возможных. Маловероятно нахождение в продуктах коррозии стали 15X5M карбонатов $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ и $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$. В то же время на дифрактограммах образцов этой стали имеются все 8 линий, соответствующих соединению FeCO_3 . Наибольшими значениями вероятности нахождения обладают магнетит Fe_3O_4 , входящий в состав железохромистой шпинели $\text{Fe}(\text{Fe}_x\text{Cr}_{2-x})\text{O}_4$, и карбонат железа FeCO_3 , образующийся поверх пленки шпинели и обладающий увеличивающимися защитными свойствами при повышении температуры (табл. 3).

Физическая химия

Скорость коррозии стали 20Х13 во всем диапазоне исследованных температур отличается низкими значениями (менее 0,5 мм/год) и фактически не зависит от температуры. Объясняется это, видимо, образованием плотной пассивирующей пленки чистого хромита железа FeCr_2O_4 , дающего наилучший пассивирующий эффект среди всех шпинелей системы железо – хром.

Из фотографий, полученных с помощью электронного микроскопа (рис. 8) видно, что поверхность стали 20Х13 отличается одинаково плотной текстурой осадка во всем диапазоне температур. На поверхности продуктов коррозии образцов стали 20Х13 наибольшее содержание хрома наблюдается после испытаний при температуре 150 °С, при 200 °С хрома в продуктах коррозии также фактически не обнаружено, но присутствует значительное содержание железа.

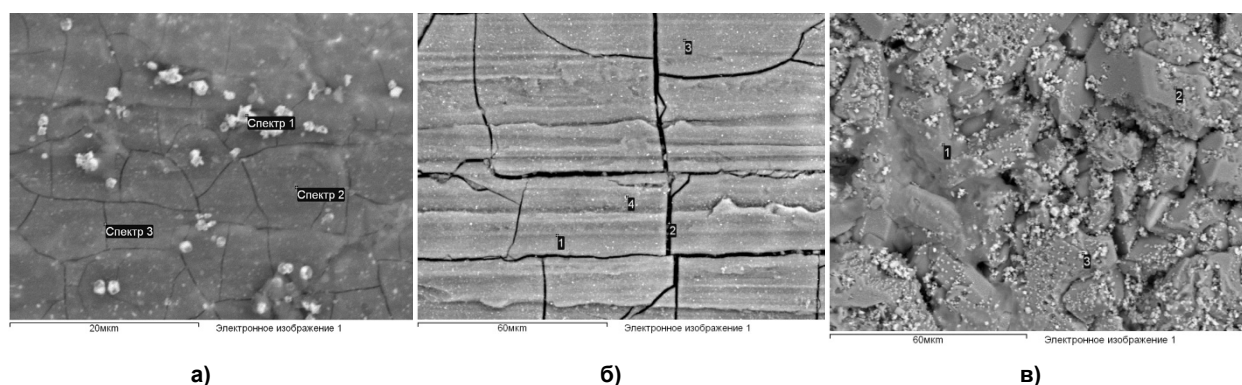


Рис. 8. Состав продуктов коррозии на образце стали 20Х13:
а – при $t=100$ °С и $P(\text{CO}_2)=3$ МПа О – 24,21 %; Cr – 18,73 %; Fe – 35,39 %;
б – при $t=150$ °С и $P(\text{CO}_2)=3$ МПа О – 36,53 %; Cr – 56,71 %; Fe – 12,98 %;
в – при $t=200$ °С и $P(\text{CO}_2)=3$ МПа О – 46,22 %; Cr – 1,24 %; Fe – 39,51 %

Согласно результатам рентгеноструктурного анализа (табл. 3) при увеличении температуры до 150 °С и 200 °С дифрактограммы продуктов коррозии стали 20Х13 содержат 2 (из 3) рефлекса, которые могут соответствовать оксиду FeO . Рефлексы от оксида Fe_3O_4 в количестве 2 и 3 (из 8) содержатся на рентгенограммах образцов стали 20Х13, подвергнутых коррозии при температурах 150 °С и 200 °С соответственно. Оксид Fe_2O_3 в этих образцах не обнаружен.

Вероятность нахождения в образцах стали 20Х13, подвергнутых коррозии при температурах 150 °С и 200 °С, карбонатов $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ и $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ невелика.

На дифрактограммах образцов стали 20Х13, подвергнутых коррозии при температурах 150 °С и 200 °С, обнаружено соответственно 7 и 8 (из 8 возможных) рефлексов, которые можно идентифицировать как дифракционные максимумы от соединения FeCO_3 .

Таким образом, вероятность обнаружения Fe_3O_4 увеличивается с повышением температуры испытаний, а вероятность обнаружения FeCO_3 велика при температурах 150 °С и 200 °С, что, как и для рассмотренных ранее сталей 26ХМФА и 15Х5М, свидетельствует об образовании двухслойной пленки продуктов коррозии хромит железа – карбонат железа.

Заключение

Проведены исследования материалов с различным содержанием хрома при температурах 100; 150; 200 °С и давлении углекислого газа 3 МПа. Установлено, что с увеличением температуры скорость локальной коррозии исследуемых материалов уменьшается. Полученные данные можно разместить в характерные ряды в порядке уменьшения скорости коррозии:

При температуре 100 °С: 26ХМФА > 15Х5М > 20Х13.

При температуре 150 °С: 15Х5М > 26ХМФА > 20Х13.

При температуре 200 °С: 15Х5М \approx 26ХМФА \approx 20Х13 \approx 0,5 мм/год.

Уменьшение скорости локальной коррозии углеродистых сталей с увеличением температуры объясняется увеличением защитных свойств пленки продуктов коррозии состава: $(\text{Fe}_3\text{O}_4; \text{Fe}_2\text{O}_3) - \text{FeCO}_3$.

На поверхности материалов с содержанием хрома 5 % при увеличении температуры до 150 °С образуется смешанная шпинель $\text{Fe}(\text{Fe}_x\text{Cr}_{2-x})\text{O}_4$, обладающая сравнительно низкими защитными свойствами. Снижение скорости локальной коррозии при дальнейшем увеличении температуры до 200 °С объясняется увеличением защитных свойств слоя FeCO_3 при данной температуре.

Для материалов с содержанием хрома 13 % низкая скорость коррозии в исследуемом диапазоне давлений CO₂ и температур объясняется образованием плотных пленок чистого хромита железа FeCr₂O₄.

Литература

1. Маркин, А.Н. CO₂-коррозия нефтепромыслового оборудования / А.Н. Маркин. – М.: ОАО «ВНИИОЭНГ», 2003. – 187 с.
2. Sumitomo Metal Industries Ltd, <www.sumitomometals.co.jp/e/business/sm-series.pdf>
3. JFE Steel Corporation – Pipes and Tubes – OCTG, <www.jfe-steel.co.jp/en/products/pipes/octg/pro_and_serv/grade/wet.html>
4. Иоффе, А.В. Влияние химического состава и структуры на стойкость нефтепроводных труб к углекислой коррозии / А.В. Иоффе, М.А. Выбойщик, Е.А. Трифонова, П.В. Суворов // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2010. – № 2. – С. 9–14.
5. Насосно-компрессорные трубы высокой коррозионной стойкости / А.В. Иоффе, М.А. Выбойщик, Е.А. Трифонова и др. // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2010. – № 1. – С. 24–31.
6. Влияние строения и свойств оксидных пленок на поверхности железа и его сплавов на протекание коррозии материала / В.И. Колесников, М.В. Бойко, С.Б. Булгаревич, Е.Е. Акимова // Вестник Южного научного центра РАН. – 2007. – Т. 3. – № 1. – С. 10–15.
7. Тюрин, А.Г. Термодинамика химической и электрохимической устойчивости твердых сплавов железа, хрома и никеля / А.Г. Тюрин. – Челябинск: Изд-во ЧелГУ. – 2011. – 241 с.
8. Нарита, К. Кристаллическая структура неметаллических включений в стали / К. Нарита. – М.: Металлургия, 1969. – 192 с.

Поступила в редакцию 2 марта 2012 г.

INFLUENCE OF CHROMIUM CONTENT, TEMPERATURE AND PRESSURE CO₂ ON CORROSION RESISTANCE OF TUBING

The present work was carried out to study the CO₂ corrosion resistance of steels with different chromium content (1; 5 and 13%). Corrosion tests were performed during 240 h in flow loop autoclave at different temperatures (100; 150; 200°C). Results obtained from test reveal that the corrosion rate decreases with temperature rise.

Keywords: CO₂-corrosion, steel, tubing.

Kostitsyna Irina Valerievna – Post-Graduate Student, Department of Physical and Analytical Chemistry, Chelyabinsk State University. 129, Br. Kachirinych, Chelyabinsk, 454021.

Костицына Ирина Валерьевна – аспирант, кафедра аналитической и физической химии, Челябинский государственный университет. 454021, г. Челябинск, ул. Бр. Кашириных, 129.

E-mail: kostitsynaiv@rosniti.ru

Tyurin Alexander Georgievich – Dr.Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Department of Physical and Analytical Chemistry, Chelyabinsk State University. 129, Br. Kachirinych, Chelyabinsk, 454021.

Тюрин Александр Георгиевич – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической и физической химии, Челябинский государственный университет. 454021, г. Челябинск, ул. Бр. Кашириных, 129.

E-mail: tag@csu.ru

Parshukov Vladimir Pavlovich – Post-Graduate Student, Department of Physical and Analytical Chemistry, Chelyabinsk State University. 129, Br. Kachirinych, Chelyabinsk, 454021.

Паршуков Владимир Павлович – аспирант, кафедра аналитической и физической химии, Челябинский государственный университет. 454021, г. Челябинск, ул. Бр. Кашириных, 129.

E-mail: parshukov@rosniti.ru

Birukov Alexander Igorevich – student of the Department of Physical and Analytical Chemistry, Chelyabinsk State University. 129, Br. Kachirinych, Chelyabinsk, 454021.

Бирюков Александр Игоревич – студент, кафедра аналитической и физической химии, химический факультет, Челябинский государственный университет. 454021, г. Челябинск, ул. Бр. Кашириных, 129.

E-mail: st4857@yandex.ru

ПОЛУЧЕНИЕ МАЛОИЗНАШИВАЕМЫХ ПЛАТИНИРОВАННЫХ ТИТАНОВЫХ АНОДОВ

А.Б. Лебедь, И.А. Шполтакова, Г.И. Мальцев, Т.Е. Воронцова

Рассмотрен способ изготовления малоизнашиваемых анодов из полупродуктов производства концентрата металлов платиновой группы посредством платинирования титановых матриц, удовлетворяющих условиям протекания электродных процессов в азотнокислых электролитах при электроэкстракции серебра в технологии аффинажа.

Ключевые слова: платинированный анод, серебро, электроэкстракция, аффинаж.

Введение

Оптимизация аффинажных производств, организованных непосредственно на медеаффинировочных предприятиях цветной металлургии, где аффинированные благородные металлы получают из золотосеребряных сплавов (ЗСС) при переработке медеэлектролитных шламов, определило актуальность проблемы выполненных исследований. С целью внедрения электроэкстракции в промышленный аффинаж серебра [1] рассмотрена возможность изготовления из полупродуктов производства концентрата металлов платиновой группы (МПП) малоизнашиваемых анодов (МИА) посредством платинирования титановых матриц (ПТА), удовлетворяющих условиям протекания электродных процессов в азотнокислых электролитах: сохранение высокой коррозионной стойкости в условиях длительной работы при высоких плотностях тока; высокой каталитической активности и селективности по отношению к основной реакции при максимальной заторможенности термодинамически возможных, конкурирующих процессов; достаточной механической прочности и технологичности изготовления; приемлемой стоимости [2].

Методика исследования

В качестве объектов исследований на электрохимической установке использовали образцы механически наиболее стойких анодов: титано-марганцевые (№ 1–5) с содержанием марганца, %: 1; 4; 5; 6; 7 соответственно; оксидные рутениево-титановые (№ 6); титановые платинированные (№ 7) [3, 4]. Для этого в ячейку помещали испытываемый анод и два титановых катода; процесс вели до остаточных концентраций серебра в азотнокислом электролите 20–30 % от исходного (70–180 г/дм³) содержания; силу тока (430–1400 А/м²) задавали из расчета рабочей плотности тока в промышленных электролизерах. Технические параметры электролиза при испытании опытных образцов анода представлены в табл. 1. Состояние и массу анодов оценивали визуально и весовым методом. Полученные результаты испытаний анодов отражены в табл. 2.

Результаты исследования и их обсуждение

В процессе разрушения испытываемых анодов изменялся цвет электролита; о срабатывании электрода, например, при разломе покрытия анода, свидетельствовал резкий скачок значений потенциала. При испытании в электролизере ПТА не отмечено скачков анодного потенциала, помутнения раствора, а также повреждения активного слоя платины. Коррозионную стойкость оценивали по уменьшению массы при длительной эксплуатации электродов: масса Ti–Pt анодов в течение нескольких суток оставалась постоянной (табл. 1).

Разработанный способ изготовления ПТА в условиях аффинажного отделения химико-металлургического цеха ОАО «Уралэлектромедь» адаптирован к существующему производству [1]: по выбору технологических режимов; регенерации изнашиваемого покрытия; изменению состава растворов, размера анодов и типа оборудования посредством электрохимического нанесения платинового покрытия на титановую основу из азотнокислых растворов. В отличие от классических способов [5, 6], предусматривающих поддержание концентрации платины в растворе не

ниже 10 г/дм³, предлагаемая технология [7] позволяет наносить покрытия с более низкой концентрацией металла в электролите.

Таблица 1

Технические параметры электролиза при испытании малоизнашиваемых анодов

№ анодов	Ag/ HNO ₃ г/дм ³	$i_{\text{анод}}$, А/м ²	$\Delta U/E_{\text{анод}}/E_{\text{катод}}$, В	τ , ч	$T_{\text{электрол.}}$, К	КТ _{Ag} , %
1	96–71/< 10	949–1481	2,7–18/2,5–18/0,5–0,8	9,6	293–330	12,7–25,3
2	124–162/< 2	425–1270	3,5–11/3,7–11/0,6–0,7	10,0	300–330	17–99,4
3	71–162/<2–10	802–1412	1,7–3,5/1,8–3,8/0,3–1,1	35,8	293–313	27,8–91,8
4	82/< 10	1100	1,6–17/1,3–11/0,4–0,6	4,8	293–318	9,6
5	162/< 2	1288	3–5,2/2,7–4,9/0,7–0,9	2,0	313–335	68,9
6	156–182/< 2	725* 486–904	1,2–2,4/2–1,8/0,4–0,7	5,86	296–310	60,3– > 90
7	180–102/<2–10	430–1000	1,1–1,8/1,7–1,9/0,5–0,6	13	297–317	48,1–90,6

* Указана расчетная анодная плотность тока, которая выше фактической из-за развитой поверхности анода, изготовленного из прессованных стружек.

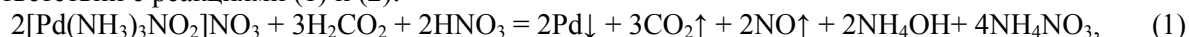
Таблица 2

Изменение массы и физического состояния анодов после испытаний

№ анодов	$-\Delta m_{\text{анод}}$, %	Физическое состояние анодов
1	49,8	Сработан. Повреждены активное покрытие и металл основы. Расколот на 2 части
2	–	Повреждение активного покрытия анода. Не пригоден к дальнейшей эксплуатации.
3	1,6	Качество поверхности без изменений
4	18,1	К дальнейшей эксплуатации не пригоден. Расколот на 2 части
5	14,6	Появились повреждения. Анод разрушается
6	2,8	Качество поверхности без изменений
7	–	

Основные операции при изготовлении ПТА: приготовление электролита, механическая и химическая обработка титановых матриц, электроосаждение платины – не требуют дополнительного технологического оборудования, а используемые растворы являются технологическими. Отработанные растворы не нуждаются в специальной утилизации и задействованы в существующей технологической схеме.

Приготовление электролита заключается в селективном восстановлении палладия и серебра при pH 5–6,5 муравьиной кислотой из аммиачных элюатов состава (г/дм³): $\geq 2 \text{ Pt}; \leq 10 \text{ Pd}; \leq 1 \text{ Ag}$, получаемых при очистке растворов от платиноидов, до значений (г/дм³): 2,5–9 Pt; $\leq 0,01 \text{ Pd, Ag}$ в соответствии с реакциями (1) и (2):



Выделившийся осадок отделяют от раствора и вместе с концентратом МПГ перерабатывают по основной технологии. Фильтрат после корректировки по аммиаку направляют на операцию платинирования.

При механической обработке титановых (Вt–1.0) матриц устраняют заусеницы на торцах и в местах сверления технологических отверстий, а также шлифуют и полируют все поверхности с использованием наборных дисков из наждачной бумаги.

Химическая обработка поверхности титановой основы перед нанесением активного слоя начинается с травления титана в концентрированной соляной кислоте и образования гидридной пленки, которая в основном и определяет прочность сцепления покрытия с основой. По сравнению с разбавленной соляной кислотой, когда формируется сплошной гидридный слой, в концен-

Физическая химия

трированной кислоте дополнительно образуются микрошероховатости из TiH_2 [8], повышающие адгезионную способность пленки и обеспечивающие более прочное сцепление ее с покрытием. Поэтому важно соблюдать кислотность раствора травления и своевременно его заменять при насыщении ионами титана.

Возможно, толщина гидридного слоя зависит от соотношения скорости диффузии водорода через гидрид и скорости его растворения в кислоте, в связи с чем часть титановых матриц подвергали травлению в течение суток в концентрированном растворе соляной кислоты со средней убылью массы матрицы 4–6 % от исходной величины.

Важным условием получения качественных ПТА является минимизация промежутка между операциями травления и платинированием. Электроосаждение платины на обезжиренную и промытую титановую основу как исходную, так и предварительно протравленную проводили в электролизере ящичного типа объемом 120 дм³ с перемешиванием электролита при следующих режимах: плотность тока (25–300) А/м²; потенциал катода (0,4–0,8) В; разность потенциалов пары анод–катод (1–2,5) В; коэффициент использования тока по платине (1–13,5) %; значение рН электролита (7–9); продолжительность процесса (1–3) ч; температура (323–358) К; концентрация в электролите (г/дм³): (2–8) Pt, (0,01–0,02) Pd; масса платины в активном слое (1–11) г (табл. 3).

Таблица 3

Режимы изготовления образцов платинированных титановых анодов

Параметры	Без травления		С травлением	
	Стойкие аноды	Разрушенные аноды	Стойкие аноды	Разрушенные аноды
Ток (плотность), А (А/м ²)	10 (65 А/м ²), 20 (130 А/м ²)	20	30 (70 А/м ²)	30 (70 А/м ²)
Продолжительность, ч	1,5–2	1–2	2	1,5–2
Температура электролита, К	325–343	327–356	330–338	330–338
рН электролита	7,5–8,38	6,9–8	8–8,3	7,6–8,8
Перемешивание электролита	Вручную, с интервалом 30 мин		Барботаж воздухом	
Pt, г/дм ³	2,6–4,52	2,26–3,57	5,98 ^{нач} –5,67 ^{кон}	5,08 ^{нач} –4,92 ^{кон}
Pd, г/дм ³	0,01	0,01–0,02	–	
m _{Pt} на 1 ПТА, г	0,8–1,2	0,8–7,3	5,5–11,3	1,2–5,3
Обезжиривание, промывка	+		+	
E _{катод} , В	–(0,37–0,6) (10А) –(0,5–0,8) (20А)	–(0,4–0,56) (20А)	–	–(0,4–0,53)
E _{анод–катод} , В	0,9–1,8 (10А) 2,2–2,5 (20)	1,2–2,5	1,3–2,4	2,1–2,4
КТ _{Pt} , %	1,78; 1,03	3,6–8,5	5,08–9,48	1,19–4,79

Установлено, что при высоких (200–300 А/м²) плотностях тока образуются рыхлые, или в виде фольги, отслаивающиеся осадки, что неприемлемо для защитного гальванического покрытия, возрастает коэффициент использования тока по водороду. При низких (≤ 50 А/м²) значениях плотности тока увеличивается продолжительность и снижается производительность процесса. При плотности тока ~ 70 А/м² коэффициент использования тока по платине (КТ_{Pt}) в зависимости от исходной концентрации металла (4,9–7,6 г/дм³) достигает 1,2–13,5 % в течение 1–3 ч при среднем значении КТ_{Pt} ≈ 2 %.

Средняя расчетная толщина платинового покрытия изготовленных опытных образцов составила 1,86 мкм. Были изготовлены аноды с расчетной толщиной платинового покрытия 0,3–5,2 мкм. При тонком (< 0,3 мкм) покрытии увеличивается переходное сопротивление на границе титановой основы и слоя платины; при утолщении покрытия и уменьшении переходного сопротивления увеличивается расход платины.

Используя опытные образцы ПТА в качестве анодов на электролизной ванне операции электроэкстракции серебра из азотнокислых растворов, исследовали влияние на прочность сцепления основы с активным слоем, стойкость покрытия, эффективность удаления порошкообразной пла-

тины. Платинирование проводили на обезжиренную спиртом и промытую водой гладкую поверхность титановой матрицы. Покрытие получилось гладкое, ровное, светло-серое с металлическим блеском. В начальный период эксплуатации ПТА в промышленных условиях потенциал анода составлял 1,7–1,8 В; величина тока 1,2 кА; омическое перенапряжение 3–3,2 В, которое со временем снижалось. К окончанию процесса электроэкстракции напряжение на парах анод–катод снижалось с 4,2 до 2,5 В. Продолжительность процесса в среднем составила 720 ч.

Выявлено, что образцы ПТА, не прошедшие операцию травления и имеющие гладкую поверхность, обладают низкой стойкостью: некоторые оставались без видимых изменений и повреждений; на поверхности остальных присутствовали признаки разрушения платинового покрытия, а именно: отслаивание от титановой матрицы, наличие на поверхности мелких язв, фиолетово-синее окрашивание и др. Две трети ПТА с неповрежденным покрытием получены платинированием при катодной плотности тока 25,3 А/м²; остальные – при 50 А/м². Для анодов, прошедших предварительное травление, потеря массы составила 0,009–0,28 % от исходной величины.

Заключение

1. Процессы коррозии ПТА и выделения кислорода, протекающие на поверхности платинового покрытия анода, взаимосвязаны: максимальное растворение платиновой поверхности анода происходит при достижении потенциалов реакции выделения кислорода.

2. Для увеличения силы сцепления титановой поверхности с активным слоем платины необходимо проводить травление в концентрированной соляной кислоте с целью образования микрошероховатостей; прокаливание при температуре ~873 К способствует закреплению платинового слоя на матрице.

3. Разработанный способ изготовления ПТА при оптимальных параметрах: рН ≥ 6,9; концентрация Pt ≥ 2,2 г/дм³; плотность тока $I_k \approx 70$ А/м²; продолжительность ≥ 1,5–2 ч с предварительной подготовкой поверхности матрицы травлением и постоянным перемешиванием электролита в процессе электролиза позволяет получить аноды необходимых размеров с регулируемой толщиной активного слоя платины, а также осуществить регенерацию поврежденного покрытия без привлечения дорогостоящего оборудования с использованием растворов действующего аффинажного производства, которые после применения возвращаются в основную технологию.

Литература

1. Производство аффинированных золота и серебра на АО «Уралэлектромедь» / К.А. Плеханов, А.Б. Лебедь, С.С. Набойченко, Д.Ю. Скопин // Цветные металлы. – 1999. – № 5. – С. 27–29.
2. Калиновский, Е.А. Стойкие аноды – одно из звеньев технического прогресса в прикладной электрохимии / Е.А. Калиновский // Вопросы химии и химической технологии. – 2003. – Т. 34. – № 5. – С. 117–121.
3. Колотыркин, Я.М. Взаимосвязь процессов коррозии и выделения кислорода на анодах из благородных металлов и металлоокисных анодах на их основе / Я.М. Колотыркин, В.В. Лосев, А.Н. Чемоданов // Итоги науки и техники. Сер. «Коррозия и защита от коррозии». – 1986. – Т. 12. – С. 3–60.
4. Евдокимов, С.В. О коррозионном поведении оксидных рутениево титановых анодов в условиях хлорного электролиза / С.В. Евдокимов // Электрохимия. – 2000. – Т. 36. – № 1. – С. 259–264.
5. Ямпольский, А.М. Электролитическое осаждение благородных и редких металлов / А.М. Ямпольский. – Л.: Машиностроение, 1971. – 128 с.
6. Хотянович, С.И. Электроосаждение металлов платиновой группы / С.И. Хотянович. – Вильнюс: Мокслас, 1976. – 148 с.
7. Пат. 2267564 Российская Федерация, МПК⁵¹ С 25 D 3/50. Способ изготовления платино-титановых анодов / В.В. Ашихин, А.Б. Лебедь, С.А. Краюхин и др. – № 2004108494; заявл. 24.03.04; опубл. 10.01.06, Бюл. № 2. – 6 с.
8. Грилихес, С.Я. Обезжиривание, травление и полирование металлов: Приложение. Вып. 1. Гальванотехника и обработка поверхности / С.Я. Грилихес. – М.: Машиностроение, 1994. – 192 с.

Поступила в редакцию 11 января 2012 г.

RECEPTION OF THE STRONG PLATINIZED TITANIC ANODES

The way of manufacturing strong anodes from semiproducts of manufacture of a concentrate of metals of platinum group, by means of platinization of the titanic matrixes, satisfying to conditions of course of electrode processes in nitrate electrolits is considered at electroextraction silver in technology affinage.

Keywords: the platinized anode, silver, electroextraction, affinage.

Lebed Andrey Borisovich – PhD (Technical), The Chif of the Research Center of Open joint-stock company "Uralelectromed". 1, Lenin avenue, Verkhnyaya Pyshma, Sverdlovsk Region, 624091.

Лебедь Андрей Борисович – кандидат технических наук, начальник Исследовательского центра ОАО «Уралэлектромедь». 624091, Свердловская область, г. В. Пышма, ул. Ленина, 1.

E-mail: mgi@elem.ru

Shpol'takova Irina Aleksandrovna – The Process Engineer of the Research Center of Open joint-stock company "Uralelectromed". 1, Lenin avenue, Verkhnyaya Pyshma, Sverdlovsk Region, 624091.

Шполтакова Ирина Александровна – инженер-технолог Исследовательского центра ОАО «Уралэлектромедь». 624091, Свердловская область, г. В. Пышма, ул. Ленина, 1.

E-mail: mgi@elem.ru

Maltsev Gennady Ivanovich – Dr. Sc. (Technical), The Chief Specialist of the Research Center of Open joint-stock company "Uralelectromed". 1, Lenin avenue, Verkhnyaya Pyshma, Sverdlovsk Region, 624091.

Мальцев Геннадий Иванович – доктор технических наук, главный специалист Исследовательского центра ОАО «Уралэлектромедь». 624091, Свердловская область, г. В. Пышма, ул. Ленина, 1.

E-mail: mgi@elem.ru

Vorontsova Tatyana Evgenyevna – The Process Engineer of the Research Center of Open joint-stock company "Uralelectromed". 1, Lenin avenue, Verkhnyaya Pyshma, Sverdlovsk Region, 624091.

Воронцова Татьяна Евгеньевна – инженер-технолог Исследовательского центра ОАО «Уралэлектромедь». 624091, Свердловская область, г. В. Пышма, ул. Ленина, 1.

E-mail: mgi@elem.ru

СТРУКТУРА И ИОНООБМЕННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИСУРЬМЯНОЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ КИСЛОТЫ

О.А. Меженина, В.А. Бурмистров, В.П. Балыкин

Приведены результаты исследования изменения структурных характеристик Me, H-форм полисурьмяной кристаллической кислоты (Me – Li, Na, K, Ag, Ba, Pb) в зависимости от степени замещения α противоионов на ионы металлов, проанализированы дифракционные картины Me, H-форм полисурьмяной кристаллической кислоты, установлены границы существования твердых растворов, образующихся при замещении протонов ионами одно-, двухвалентных металлов.

Ключевые слова: полисурьмяная кристаллическая кислота, ионный обмен, структура типа пирохлор, твердые растворы.

Введение

Полисурьмяная кристаллическая кислота (ПСКК) относится к классу неорганических ионообменных материалов, которые используются для создания композиционных ионообменных мембран [1]. По данным [2, 3] ПСКК имеет структуру пирохлора (пр.гр. симметрии $Fd\bar{3}m$), трехмерный остов которой образован сочлененными по вершинам $[Sb^V O_6]$ -октаэдрами. В этой структуре ионы сурьмы и кислорода занимают 16c- и 48f- правильные системы точек, а противоионы (ионы оксония) [2] статистически размещаются в 16d-позициях [4].

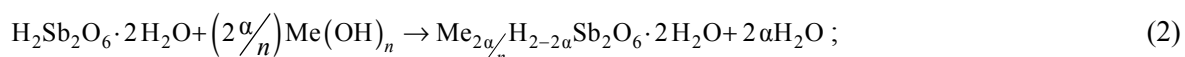
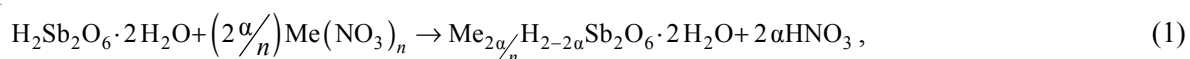
Известно, что ионообменные свойства ПСКК обусловлены диффузионной подвижностью протонных группировок [5]. В щелочных растворах и растворах солей протонные группировки могут быть замещены на ионы одно- и двухвалентных металлов (Li, Na, K, Ag, Ba, Pb). При этом следует ожидать изменение структурных параметров кристаллической решетки [6]. Однако подобные исследования в литературе отсутствуют. Целью настоящей работы являлось исследование структурных параметров при замещении протонных группировок на ионы Me (Me – Li, Na, K, Ag, Ba, Pb).

Экспериментальная часть

Ионозамещенные формы ПСКК (в дальнейшем Me, H-формы ПСКК; Me^{n+} -Li⁺, Na⁺, K⁺, Ag⁺, Ba²⁺, Pb²⁺) получали путем ионного обмена на ПСКК в растворах солей или гидроксидов вышеуказанных металлов. Для этого навеску исходного высушенного образца ПСКК состава $Sb_2O_5 \cdot 2H_2O$ массой $3,000 \pm 0,002$ г помещали в 100 см³ соответствующего водного раствора известной концентрации и выдерживали при перемешивании в течение 24 часов. При получении Ag, H- и Pb, H-форм ПСКК использовали растворы $AgNO_3$ и $Pb(NO_3)_2$, а остальных Me, H-форм – растворы гидроксидов NaOH, KOH, LiOH, Ba(OH)₂. По окончании ионного обмена Me, H-формы промывали дистиллированной водой и высушивали.

Для получения Me, H-форм ПСКК с различной степенью ионного обмена изменяли концентрацию растворов. Степень ионного обмена α рассчитывали двумя независимыми методами:

а) из уравнений ионного обмена [7] по изменению концентрации Me^{n+} - или H⁺-ионов в растворе:



б) для Ag, H- и Pb, H-форм, плотность которых существенно изменяется с ростом α , величину α рассчитывали также и из данных гравиметрического анализа по изменению массы Δm образцов до и после ионного обмена из соотношений:

$$\alpha = \frac{K_i}{K_0}, \quad (3)$$

$$K_i = \Delta m / m_{ис}, \quad (4)$$

$$K_0 = \Delta M / M_{ПСКК}, \quad (5)$$

где ΔM – теоретически рассчитанное по реакции (1) изменение молекулярной массы ПСКК при ионном обмене; $M_{ПСКК}$ – молекулярная масса ПСКК. Взвешивание образцов осуществляли на аналитических весах второго класса точности. Титрование суспензии исходной ПСКК проводили по известной методике в статическом режиме [2]. Измерение рН растворов осуществляли милливольтметром рН-121.

Фазовый состав контролировали методом рентгеновского анализа, который проводили на дифрактометре ДРОН 3 (фильтрованное $\text{CuK}\alpha$ -излучение) в диапазоне углов дифракции 2θ от 10 до 140 град. Параметр a элементарной ячейки определяли по рефлексу (10 6 2). Ошибка в определении параметра a составила $\pm 0,003 \text{ \AA}$.

Результаты и их обсуждение

На кривых титрования ПСКК растворами щелочей соответствующих металлов (Li, Na, K, Ba) выделяются два участка, на которых рН суспензии практически не изменяется с приливанием щелочи, и участок, обусловленный резким увеличением рН (рис. 1). Постоянные значения рН суспензии в широком интервале изменений количества приливаемой щелочи однозначно указывают на поглощение из раствора ионов щелочных металлов, бария полисульфамной кристаллической кислотой. Увеличение рН на втором участке обусловлено увеличением в растворе гидроксильных групп, что свидетельствует о появлении в растворе щелочи. Величину максимальной ионообменной емкости ПСКК для данного иона рассчитывали из результатов кривой титрования и холостого опыта.

При помещении образцов ПСКК в растворы азотнокислого свинца и серебра наблюдается монотонное уменьшение рН исходной суспензии с увеличением степени ионного обмена от 3,7 до 1,3 (при максимальном замещении), что свидетельствует об увеличении концентрации протонов в растворе [8]. При этом отмечено монотонное возрастание массы образцов с увеличением концентрации растворов, что свидетельствует о замещении протонных группировок в структуре ПСКК более тяжелыми ионами серебра и свинца. Полученные данные позволяют заключить, что при ионном обмене происходит эквивалентное замещение ионов водорода, входящих в структуру ПСКК, ионами серебра и свинца. Однако при ионном обмене не все ионы поглощаются твердой фазой ПСКК, часть из них остаётся в растворе. Наблюдается стадийность процесса замещения. Наиболее ярко она проявляется при ионном обмене ПСКК в растворах азотнокислого серебра [8].

Так, на изотерме ионного обмена (рис. 2) выделяются 3 участка, характеризующиеся различным видом зависимости концентрации Ag^+ -ионов в твердой ($\bar{\gamma}$) и жидкой (γ) фазах. На первом участке происходит «быстрый» ионный обмен, при этом практически все ионы серебра из раствора поглощаются твердой фазой, а концентрация ионов серебра в растворе практически равна нулю. Концентрационная область первого участка ионного обмена – $0,4 \leq \bar{\gamma} \leq 2,2$ мг-экв/г. На втором участке ($2,2 \leq \bar{\gamma} \leq 5,2$ мг-экв/г) количество ионов серебра в твердой фазе монотонно увеличивается с увеличением γ и асимптотически приближается к значению 5,2 мг-экв/г (рис. 2). На

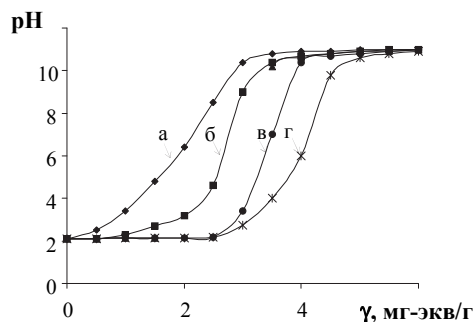


Рис. 1. Кривые титрования ПСКК растворами: (а) – LiOH; (б) – KOH; (в) – NaOH; (г) – Ba(OH)₂

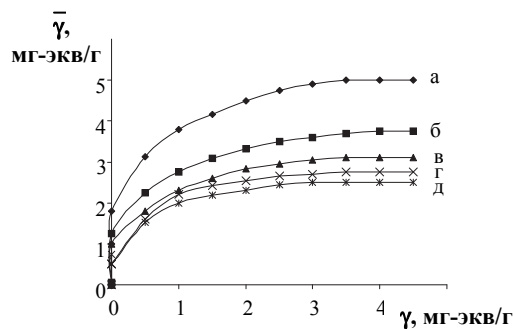


Рис. 2. Изотермы обмена H^+ на Me^+ -ионы в ПСКК: (а) – Ag^+ ; (б) – Na^+ ; (в) – Li^+ ; (г) – K^+ ; (д) – Ba^{2+}

третьем участке изотермы ($\gamma > 3,5$ мг-экв/г) количество ионов серебра в твердой фазе не меняется. Процесс ионного обмена протекает в две стадии. Концентрационные интервалы для первой и второй стадии составляют $0,4 \leq \bar{\gamma} \leq 2,2$ мг-экв/г и $2,2 \leq \bar{\gamma} \leq 5,2$ мг-экв/г соответственно.

Полученные данные коррелируют с результатами других авторов [8, 9]. Так, в [8] приводится кривая изотермы ионного обмена, на которой также выделяются две стадии. При этом γ составляет $0,4 \bar{\gamma}_0$ ($\bar{\gamma}_0$ – теоретическая ионообменная ёмкость). В [9] две стадии ионного обмена авторы связывают с неэквивалентным состоянием противоионов в ПСКК. Согласно этим данным, $\bar{\gamma} = 5/14 \bar{\gamma}_0$.

Таким образом, ионообменная емкость γ ПСКК, рассчитанная согласно (1), в данном случае составляет 5,2 мг-экв/г и близка к теоретической ($\bar{\gamma}_0 = 5,3$ мг-экв/г [10]).

Это свидетельствует о практически полном замещении противоионов ионами серебра. При этом степень ионного обмена α составляет 0,98, что соответствует соотношению замещившихся ионов серебра и ионов сурьмы 1:1.

Проведенные исследования по изменению массы образцов K_i и изотермы ионного обмена позволили получить образцы с различным содержанием ионов металлов и определить составы Me, H-форм ПСКК (см. таблицу).

Количество замещившихся ионов металла в ПСКК состава $Sb_2O_5 \cdot 3H_2O$
по данным ионного обмена ($\bar{\gamma}_i$) и гравиметрии (K_i)

№ п/п	$\bar{\gamma}_i$, г[Me]/г	K_i , г[Me]/г	$\bar{\gamma}$, мг-экв/г	α , от. ед
–	Ag, H-формы ПСКК			
1	0,29	0,293	2,7	0,51
2	0,56	0,601	5,2	0,98
–	Pb, H-формы ПСКК			
3	0,30	0,295	1,44	0,54
4	0,55	0,549	2,6	0,98
–	Na, H-формы ПСКК			
5	0,09	0,088	3,8	0,72
–	Ba, H-формы ПСКК			
6	0,14	0,16	1,1	0,40
7	0,32	0,317	2,3	0,86
–	K, H-формы ПСКК			
8	0,10	0,102	2,6	0,49
–	Li, H-формы ПСКК			
9	0,02	–	3,1	0,58

На рентгенограммах исходного ПСКК, а также частично либо полностью замещенных его Me, H-форм (рис. 3) присутствует одинаковый набор дифракционных максимумов (h, k, l). С увеличением количества Me-ионов в пирохлорной фазе происходит закономерное перераспределение относительных интенсивностей между различными группами рефлексов.

По мере увеличения степени ионного обмена α отмечено уменьшение относительных интенсивностей (I_{hkl}) всех рефлексов с нечетными индексами Миллера (рис. 4).

Из анализа полученных данных следует, что при $\alpha = \text{const}$ величина интенсивности I_{hkl} монотонно уменьшается с ростом атомного фактора рассеяния ионов [11]. С учетом рентгеновских данных о сохранении симметрии катионита при ионном обмене перераспределение интенсивностей однозначно свидетельствует о том, что с увеличением количества ионов металлов в твердой фазе меняется структурная амплитуда пирохлорной фазы, а следовательно, изменяется и базис элементарной ячейки. Из этого следует, что ионы металлов проникают внутрь кристаллической структуры, т. е. сорбция носит объемный характер.

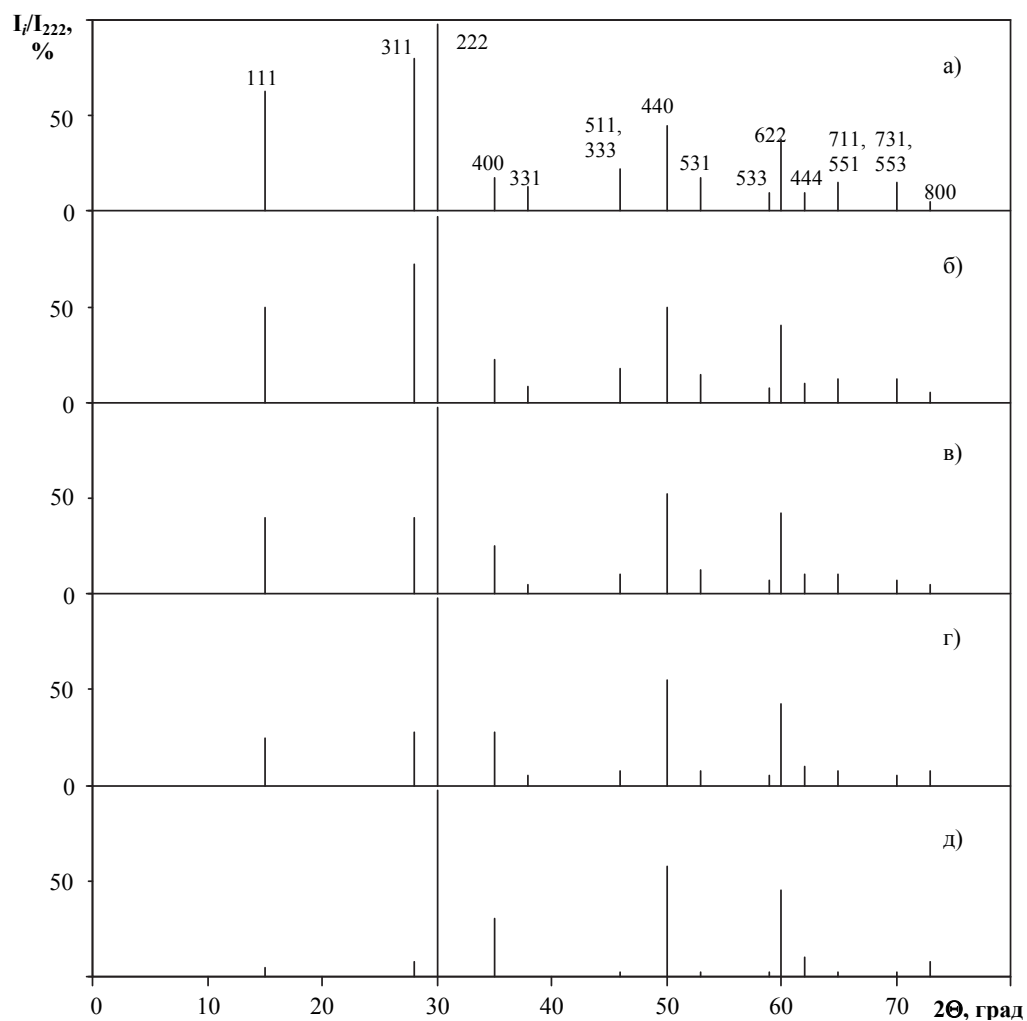


Рис. 3. Штрих-рентгенограммы образцов Me, H-форм, где Me: (а) – Li; (б) – Na; (в) – Ba; (г) – Pb; (д) – Ag

Форма и полуширина одноименных максимумов ПСКК и её Me, H-форм (Me – Li, Na, K, Ag, Ba, Pb) в пределах ошибки экспериментальных данных не изменяются. Это позволяет заключить, что при ионном обмене:

- а) сохраняется симметрия кристаллической решетки катионита;
- б) не происходит существенного изменения размеров областей когерентного рассеяния.

Таким образом, при ионном обмене объемная сорбция ионов металлов происходит не за счет химического взаимодействия между ПСКК и растворами, сопровождающаяся разрушением исходных кристалликов и ростом новых, а осуществляется путем встречной диффузии ионов металлов внутрь кристаллической структуры и ионов водорода – из неё. Встречная диффузия этих ионов, имеющих различный ионный радиус, но одинаковый заряд, приводит к изменению базиса элементарной ячейки пирохлорной фазы без нарушения локальной электронейтральности и симметрии кристаллической структуры.

Кривые зависимости параметра элементарной ячейки воздушно-сухих образцов Me, H-форм ПСКК от степени ионного обмена представляют собой прямые, угол наклона которых различный в зависимости от интервала замещения и иона, принимающего участие в ионном обмене (рис. 5). По мере увеличения степени ионного обмена α величина и знак изменения параметра a зависит от значений ионного радиуса (r_i) Me^{n+} -ионов.

В частности, из исследованных Me, H-форм ПСКК наибольшие по величине изменения параметра a наблюдаются для Li, H- (параметр a уменьшается с ростом α) и K, H-форм ПСКК (параметр a возрастает с ростом α), в состав которых входят Me^{n+} -ионы с наименьшим и наибольшим ионным радиусом соответственно ($r_i(Li^+)=0,060$ нм; $r_i(K^+)=0,133$ нм), а у Na, H- и Ag,

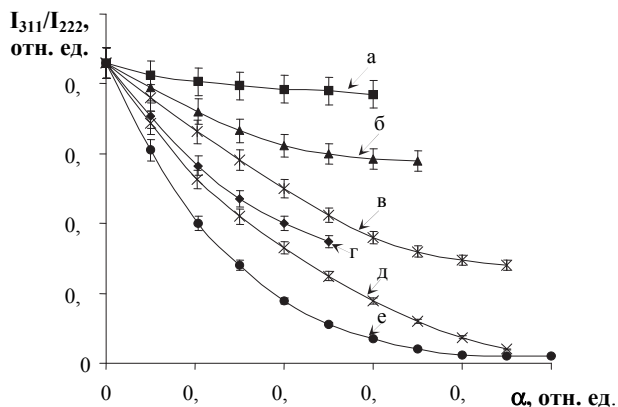


Рис. 4. Изменение относительной интенсивности рефлексов I_{311}/I_{222} ПСКК от степени замещения H^+ на Me^+ -ионы, где Me^+ : (а) – Li^+ ; (б) – Na^+ ; (в) – Ba^{2+} ; (г) – K^+ ; (д) – Pb^{2+} ; (е) – Ag^+

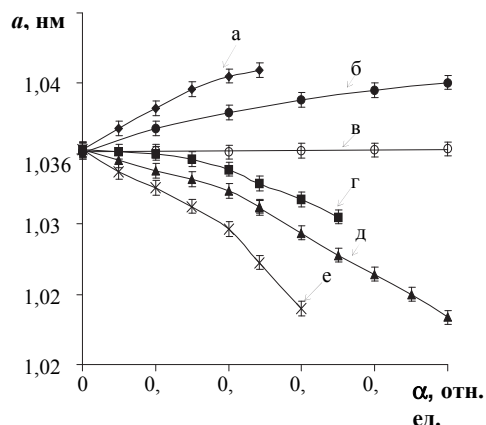


Рис. 5. Изменение параметра a элементарной ячейки ПСКК состава $Sb_2O_5 \cdot 3H_2O$ от степени замещения (α) H^+ на Me^+ -ионы, где Me^+ : (а) – K^+ ; (б) – Ba^{2+} ; (в) – Pb^{2+} ; (г) – Na^+ ; (д) – Ag^+ ; (е) – Li^+

H -форм ПСКК ($r_i(Na^+)=0,095$ нм; $r_i(Ag^+)=0,110$ нм [12]) изменения параметра a с ростом α менее ярко выражены (рис. 5).

Из полученных экспериментальных данных о линейном изменении структурных параметров Me , H -форм ПСКК с ростом степени замещения α протонсодержащих группировок в ПСКК на Me^{n+} -ионы следует, что в исследуемой области концентрации ионы металлов статистически распределяются в $16d$ -позициях пространственной группы симметрии $Fd\bar{3}m$. Полученные экспериментальные данные позволили построить зависимость параметра элементарной ячейки ПСКК от ионного радиуса металлов, принимающих участие в ионном обмене для одинаковой степени замещения α (рис. 6). Как видно из приведенной зависимости, параметр элементарной ячейки для всех исследованных ионов металла при одинаковом коэффициенте заполнения $16d$ -позиций (8 позиций из 16) линейно возрастает с увеличением радиуса ионов.

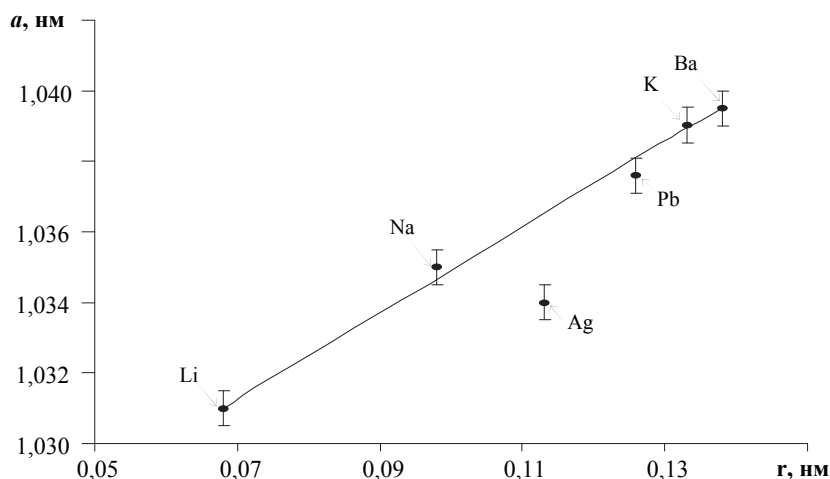


Рис. 6. Зависимость параметра элементарной ячейки a ПСКК от величины ионного радиуса r ионов, статистически расположенных в восьми из $16d$ -позиций структуры пространственной группы симметрии $Fd\bar{3}m$

Заключение

На основании выявленных закономерных изменений дифракционной картины Me, H-форм ПСКК и зависимости параметра a элементарной ячейки от радиуса Me^{n+} -ионов можно сделать однозначный вывод о том, что сорбция Me^{n+} -ионов кристаллической полисурьмяной кислотой носит объемный характер, а сами Me^{n+} -ионы в структуре Me, H-форм ПСКК статистически распределены по $16d$ -позициям. Монотонная зависимость межионных расстояний и параметра a элементарной ячейки от степени ионного обмена α и ионного радиуса металлов свидетельствует о том, что с кристаллохимической точки зрения Me, H-формы ПСКК следует рассматривать как твердые растворы гипотетических гидратированных антимонов металлов состава $Me_{16/n}Sb_{16}O_{48} \cdot 8H_2O$ в кристаллической полисурьмяной кислоте с ограниченной областью растворимости.

Литература

1. Особенности гидратации ионов H^+ , Li^+ , Na^+ , Cs^+ в перфторированных сульфокатионных мембранах МФ-4СК, модифицированных неорганическими допантами / Е.Ю. Сафронова, В.И. Волков, А.А. Павлов и др. // Журнал неорганической химии. – 2011. – Т. 56, № 2. – С. 192–198.
2. Белинская, Ф.А. Неорганические ионообменные материалы на основе труднорастворимых соединений сурьмы (V) / Ф.А. Белинская, Э.А. Милицина // Успехи химии. – 1980. – Т. 49. Вып.10. – С. 1904–1936.
3. Abe, M. Synthetic inorganic ion exchange materials. XVIII. Ionexchange equilibria of crystalline antimonite (V) acid with alkali metals / M. Abe // J. Inorg and Nucl. Chem. – 1979. – V. 41, № 1. – P. 85–89.
4. Изменение протонной структуры гидрата пентаоксида сурьмы при термоллизе и ионном обмене / В.А. Бурмистров, Д.Г. Клещев, В.Н. Конев, Р.Н. Плетнев // Журнал неорганической химии. – 1985. – Т. 30, № 8. – С. 1959–1963.
5. Протонная составляющая в гидрате пентаоксида сурьмы и её роль в процессе термолиза и ионном обмене / В.А. Бурмистров, Д.Г. Клещев, А.А. Бауэр, Г.В. Клещев // Ионный обмен и ионометрия: сб. науч. тр. – Л., 1984. – Вып. 2. – С. 28–36.
6. Рентгенографические исследования Me-форм гидрата пентаоксида сурьмы / А.А. Бауэр, Д.Г. Клещев, В.А. Бурмистров и др. // Журнал неорганической химии. – 1984. – Т. 20. – Вып. 10. – С. 2471–2475.
7. Кокотов, Ю.А. Равновесие и кинетика ионного обмена / Ю.А. Кокотов, В.А. Пасечник. – Л.: Химия, 1970. – 336 с.
8. Две стадии ионного обмена в системе ГПС – H_2O / В.А. Бурмистров, Д.Г. Клещев, А.А. Бауэр и др. – Люберцы, 1981. – Деп. в ВИНТИ, № 3464-81.
9. Baetsle, L.H. Structure and ion-exchange characteristics of polyantimonite acid / L.H. Baetsle, D. Huys // J. Inorg and Nucl. Chem. – 1968. – V. 30, № 2. – P. 639–649.
10. Abe, M. Synthetic inorganic ion-exchange materials. XXI. Ion-exchange properties on crystalline antimonite (V) acid / M. Abe, M. Tsuji, N. Kimura // Bull. Chem. Soc. Japan. – 1981. – V. 54. – P. 1300–1324.
11. Миркин, Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л.И. Миркин. – М.: ГИФ-ФЛ, 1961. – 863 с.
12. Бурмистров, В.А. Структурные изменения гидрата пентаоксида сурьмы при ионном обмене в системе ГПС – $AgNO_3 - H_2O$ / В.А. Бурмистров, В.Н. Конев, Е.А. Иванова // Труды Челябинской научно-практической конференции по физике и химии твёрдого тела: тез. докл. – Челябинск, 1981. – С. 60.

Поступила в редакцию 13 февраля 2012 г.

STRUCTURE AND ION EXCHANGE PROPERTIES CRYSTALLINE POLYANTIMONIC ACID

The present paper dwells upon the results of investigations of changes in structural characteristics of the Me, H-forms crystalline polyantimonic acid (Me-Li, Na, K, Ag, Ba, Pb), depending on the degree of substitution of a counter to the metal ions. The diffraction patterns of Me, H-forms crystalline poliantimonic acid were analyzed, and the boundaries of existence of solid solutions formed by replacement of proton ions one-, divalent metals were determined in this paper.

Keywords: crystalline polyantimonic acid, ion exchange, pyrochlore structure type, solid solution.

Mezhenina Olga Alexandrovna – Postgraduate Student, Department of Condensed Matter Physics, Chelyabinsk State University, Br. Kashirinykh, 129, Chelyabinsk, 454021.

Меженина Ольга Александровна – аспирант кафедры физики конденсированного состояния, физический факультет, Челябинский государственный университет. 454021, Челябинск, ул. Бр. Кашириных, 129.

E-mail: next_512@mail.ru

Burmistrov Vladimir Alexandrovitch – Dr. Sc. (Physico-mathematical), Dean of the Chemical Department, Chelyabinsk State University, Br. Kashirinykh, 129, Chelyabinsk, 454021.

Бурмистров Владимир Александрович – доктор физико-математических наук, декан химического факультета, Челябинский государственный университет. 454021, Челябинск, ул. Бр. Кашириных, 129.

E-mail: burmistrov@csu.ru

Balykin Vladimir Petrovitch – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Department of Physical and Analytical Chemistry, Chelyabinsk State University, Br. Kashirinykh, 129, Chelyabinsk, 454021.

Балыкин Владимир Петрович – доктор химических наук, профессор кафедры физической и аналитической химии, химический факультет, Челябинский государственный университет. 454021, Челябинск, ул. Бр. Кашириных, 129.

E-mail: balykin@csu.ru

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

1. В редакцию предоставляется электронная (MS Word 2000) и печатная версии статьи на русском языке, экспертное заключение о возможности опубликования работы в открытой печати, сведения об авторах (Ф.И.О., место работы и должность для всех авторов на русском и английском языках), контактная информация. В случае необходимости редакция оставляет за собой право запросить разрешение на опубликование статьи из организации, в которой выполнена работа или работает первый автор.

2. Структура статьи: УДК, название, инициалы и фамилии авторов, аннотацию на русском и английском языках (не более 1000 символов на каждом языке) и ключевые слова/словосочетания на русском и английском языках (не более 10 на каждом языке), Ф.И.О. авторов, текст рукописи. Текст должен содержать: введение, экспериментальную часть или методику исследования, обсуждение результатов, заключение, литературу. Список литературы оформляется в порядке цитирования в соответствии с ГОСТ 7.1–2003; названия статей в периодических изданиях указывать не обязательно.

3. Рисунки должны быть чёрно-белыми, вставлены в текст статьи. Графики должны быть выполнены в редакторах Excel, Origin или Corel Draw, структурные формулы – в редакторе ChemWin, математические формулы – средствами редакторов, встроенных в MS Word. Фотографии и графики должны быть присланы в виде отдельных файлов, имя которых содержит фамилию первого автора и номер рисунка в статье; файлы графиков должны быть в формате редакторов, в которых они были созданы. Разрешение фотографий – не менее 300 dpi.

4. Параметры документа MS Word: поля: зеркальные, верхнее – 23 мм, нижнее – 23 мм, внутри – 22 мм, снаружи – 25 мм. Межстрочный интервал – одинарный. Шрифты: Times New Roman (для аннотации Arial), кегль 11 пт (для аннотации – 10 пт), масштаб 100 %, абзацный отступ 0,7 см. Нумерация страниц – отсутствует. Рекомендуемый объём статьи (включая таблицы и рисунки) 5–10 страниц.

5. Адрес редакции Вестника ЮУрГУ серии «Химия»: 454080, Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, ЮУрГУ, Химический факультет, корпус 1а, Авдину Вячеславу Викторовичу. Адрес электронной почты: avdin@susu.ru.

6. Полную версию правил подготовки рукописей и пример оформления можно найти на сайте ЮУрГУ (www.susu.ac.ru), следуя ссылкой: «Наука», «Вестник ЮУрГУ», «Серии».

7. Плата за публикацию не взимается.

ВЕСТНИК ЮЖНО-УРАЛЬСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 13(272) 2012

Серия
«ХИМИЯ»
Выпуск 8

Редактор Н.М. Лезина
Компьютерная верстка В.Г. Харитоновой

Издательский центр Южно-Уральского государственного университета

Подписано в печать 09.04.2012. Формат 60×84 1/8. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 5,81. Тираж 500 экз. Заказ 82/211.

Отпечатано в типографии Издательского центра ЮУрГУ. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.