

Selenito rūgšties sąveika su tiosulfatu, esant askorbo rūgščiai

F. Savickas, V. Janickis

Kauno technologijos universitetas,
Radvilėnų pl. 19, LT-50254 Kaunas, Lietuva
El. paštas vitalijus.janickis @ktu.lt

Gauta 2010 m. birželio 10 d.; priimta spaudai 2010 m. rugsėjo 23 d.

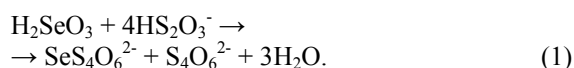
Reakcija tarp selenito rūgšties, H_2SeO_3 , natrio tiosulfato, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, ir askorbo rūgšties, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, vandenilio chlorido rūgšties tirpale vyksta, susidarant monoselenan-ditosulfato – monoselenopentationato, $\text{Se}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-} - \text{SeS}_4\text{O}_6^{2-}$, jonams, kurie tam tikromis sąlygomis iš reakcijos mišinio išskirti kristalinės *trans*-dianilino-*bis*(dimetilglioksimate)kobalto(III) monoselenopentationato tetrahidrato druskos, $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{A}_2]_2\text{SeS}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, pavidalo. Gautasis junginys apibūdintas cheminės, termogravimetrinės, diferencinės terminės analizės metodais ir IR absorbcijos spektru. Nustatyta, kad junginio dehidratacija įvyksta $\sim 45\text{--}140^\circ\text{C}$ temperatūroje, o dehidratuoto junginio skilimas prasideda $140\text{--}145^\circ\text{C}$ temperatūroje. Galutinis junginio skaidymo aukštoje $\sim 950^\circ\text{C}$ temperatūroje produktas yra kobalto oksidas Co_3O_4 . IR spektroskopinis tyrimas parodė, kad išskirto junginio $\text{SeS}_4\text{O}_6^{2-}$ anijonui būdingų absorbcijos smailių maksimumai yra ties 249,5; 265,9; 323,8; 390,6; 445,5; 511,6; 566; 581 ir 605,4; 979; 1017,7; 1073 ir 1094; 1219,7 ir 1236 cm^{-1} . Šios smailės priskirtos virpesiams, atitinkamai, $\delta(\text{S--Se--S})$, $\nu(\text{Se--S})$, $\gamma_r(\text{SO}_3)$, $\nu(\text{S--S})$, $\delta_{as}(\text{S--O})$, $\delta_s(\text{S--O})$, $\nu_s(\text{S--O})$, $\nu_{as}(\text{S--O})$.

Ivadas

Nemažą vaidmenį chalkogenų chemijoje ir technologijoje vaidina selenopolitionatai – selenan-disulfonatai, $\text{Se}_n(\text{SO}_3)_2^{2-} = \text{O}_3\text{S--Se}_n\text{--SO}_3^-$ [1–4] ir monoselenan-ditosulfatai – monoselenopentationatai, $\text{Se}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-} = \text{O}_3\text{S--S--Se--S--SO}_3^-$, kurie yra sudaryti iš žemo oksidacijos laipsnio divalenčių seleno ar sieros-seleno atomų grandinių su SO_3 grupėmis galuose [1, 3–7].

Pastaraisiais dešimtmečiais Kauno technologijos universitete atlikti tyrimai parodė, kad selenopolitionatai gerai tinka kaip polimerinių medžiagų sierinimo ir seleninimo agentai puslaidžiams ir laidžioms elektrai vario selenidų ir mišriųjų vario sulfidų–selenidų sluoksniams jų paviršiuje sudaryti [8–14]. Vario chalkogenidų, Cu_xY (čia Y – S, Se) junginiai ir jų sluoksniai naudojami mikroelektronikoje, gaminant plėvelinius mikrotermokeitikius ir aušinimo įrenginius, integralinėms schemoms ir kitiems mikroelektronikos prietaisams, dirbantiems specifiniuose šiluminiuose režimuose [15–17]. Vario selenidai pasižymi geresnėmis puslaidininkinėmis savybėmis nei vario sulfidai, todėl jie daug kur naudojami, pavyzdžiui, kaip heterogeniniai katalizatoriai [18], anglies–stiklo elektroduose [19], taip pat fotogalvaniniuose elementuose arba Schottky dioduose [20, 21].

Puslaidininkinių ir elektrai laidžių mišriųjų vario sulfidų–vario selenidų, $\text{Cu}_x\text{S--Cu}_y\text{Se}$, sluoksnių poliamido 6 paviršiuje sudarymui sėkmingai buvo panaudoti kalio monoselenopentationato, $\text{K}_2\text{SeS}_4\text{O}_6$, tirpalai [10, 11, 13, 14]. Monoselenopentationatas, $\text{SeS}_4\text{O}_6^{2-}$, su sieriniu tetrationatu, $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, susidaro reakcijos tarp selenito rūgšties ir tiosulfato rūgščioje terpėje metu [22, 23]:

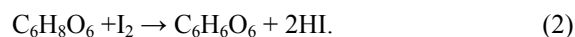


O. Fosas rado specifines sąlygas iš minėtos reakcijos produktų ($\text{SeS}_4\text{O}_6^{2-}$, $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$) mišinio išskirti natrio monoselenopentationatą, $\text{Na}_2\text{SeS}_4\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, o iš jo gauti ir patvaresnį kalio monoselenopentationato hemitrihidratą, $\text{K}_2\text{SeS}_4\text{O}_6 \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$, [23].

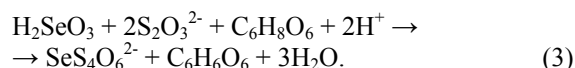
Šioje reakcijoje selenito rūgštis oksidina tiosulfatą, redukuodamasi iki +2 oksidacijos laipsnio divalenčio seleno, susidarant dviem produktams; tai apsunkina monoselenopentationato išskyrimą iš reakcijos mišinio, kadangi redukuojantis selenito(IV) rūgščiai redukcijoje dalyvauja keturi moliai tiosulfato ir, be monoselenopentationato, susidaro tetrationatas, $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$.

Darbo tikslas buvo modifikuoti reakciją pagal (1) lygtį, dalį (2 molius tiosulfato) pakeičiant kitu reduktoriumi, kuris nesudarytų tetrationato.

Žinoma, kad askorbo rūgštis, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, turi redukcinių savybių ir oksiduojasi iki ketoninės formos – dihidroaskorbo rūgšties, $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$, [24]. Kiekybinė askorbo rūgšties jodometrinė analizė išreiškiama (2) lygtimi:



Reakcijoje (1) du moliai tiosulfato pakeisti 1 molium askorbo rūgšties, tikintis, kad pagal (3) lygtį susidarys tik monoselenopentationatas:



Vėliau bus parodyta, kad pavyko rasti sąlygas, kuriomis (3) reakcija vyksta sklandžiai ir beveik kiekybiškai. Reakcijos produktas – monoselenopentationato anijonas išskirtas kristalinės *trans*-dianilino-*bis*(dimetilglioksimate)kobalto(III) monoselenopentationato tetrahidrato druskos $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{A}_2]_2\text{SeS}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ pavidalo; šis junginys identifiкуotas chemine analize, terminės analizės metodais ir IR absorbcijos spektroskopija.

Naudotos medžiagos ir tyrimų metodai

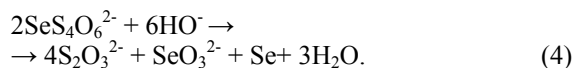
Tyrimuose naudoti chemiškai gryni ir analitiškai gryni chemikalai: selenito rūgštis, H_2SeO_3 , askorbo rūgštis, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, vandenilio chlorido rūgštis HCl , kalio acetatas, CH_3COOK , propilo alkoholis, $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, kalio šarmas, KOH , kalio bromidas, KBr , kalio bromatas, KBrO_3 , kalio jodidas, KI , krakmolo ir standartiniai 0,1 N natrio tiosulfato, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, jodo, I_2 , tirpalai, indikatorius bromkrezolo žaliasis.

Trans-dianilino-*bis*(dimetilglioksimate)kobalto(III) acetatas, $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{A}_2]\text{CH}_3\text{COO}$, gamintas literatūroje [25, 26] aprašytais metodais.

Siera išskirtame *trans*-dianilino-*bis*(dimetilglioksimate)kobalto(III) monoselenopentationate tetrahidrate, $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{A}_2]_2\text{SeS}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ir (3) reakcijos mišinyje po minėto kobalto kompleksinio katijono monoselenopentationato išskyrimo kiekybiškai buvo nustatoma klasikiniu svorio metodu BaSO_4 pavidalu ir jodometriškai po skaidymo bikarbonatinėje terpėje [4, 27], o selenas – jodometriškai mėginį suoksidinus bromu iki selenito rūgšties. Mėginys analizei buvo tirpinamas propilo alkoholio mišinyje (1 : 1) su H_2O arba 0,1 mol·dm⁻³ HCl .

Kobaltas buvo nustatomas Co_3O_4 pavidalo, iškaitinus mėginį 900 °C temperatūroje.

Monoselenopentationatas, likęs filtrate po $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{A}_2]_2\text{SeS}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ iškristalinimo, buvo nustatomas oksidacijos jodu po skaidymo bikarbonatinėje terpėje metodu [4, 27]; vienam moliui monoselenopentationato susidaro du moliai tiosulfato:



Terminis $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{A}_2]_2\text{SeS}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ patvarumas tirtas NETZSCH firmos derivatografu *STA 409 PC* oro aplinkoje. Parametrai: 40 mg svėrinys, 700 °C temperatūros skalė, temperatūros didėjimo greitis iki 180 °C – 5 °C/min, o nuo 180 iki 700 °C – 10 °C/min; etalonas – tuščias tiglis.

IR spektrai buvo užrašomi Perkin-Elmer (JAV) spektrofotometru *GX system FT-IR* srityje 200–3600 cm⁻¹ (tabletės su CsI ir KBr).

Rezultatai ir jų aptarimas

Tyrimų eigoje pavyko rasti sąlygas, kuriomis reakcija tarp selenito rūgšties ir tiosulfato, esant askorbo rūgščiui, vyksta pagal (3) lygtį ir susidaro skaidrūs geltoni (būdinga pentationiniams junginiams) tirpalai. Įprasta, kad selenito ir askorbo rūgščių tirpalai reaguoja momentaliai, išsiskiriant raudonam elementiniam selenui, o askorbo rūgštis reaguoja su tiosulfatu, išsiskiriant elementinei sierai:



Siekdami išvengti tiosulfato rūgštinio skilimo, askorbo rūgšties tirpalai būdavo dalinai neutralizuojami kalio

šarmu arba kalio acetatu iki pH 5,0–5,5. Sumaišius dalinai neutralizuotą askorbo rūgšties tirpalą su tiosulfato tirpalu, pastarasis nerodydavo jokių skilimo požymių ir išlikdavo skaidrus.

Reakcijai (3) atlikti buvo nustatyta optimali $\text{SeS}_4\text{O}_6^{2-}$ jonų patvarumo 0,25 mol·dm⁻³ vandenilio chlorido rūgšties terpė ($\text{SeS}_4\text{O}_6^{2-}$ patvarumas mažėja, didėjant tirpalo pH vertei [4]).

Dešimčiai milimolių monoselenopentationato gauti sintezė atliekama taip. Paruošiamas 1 tirpalas: 1,28 g (10 mmol su 5 mol % pertekliumi) selenito rūgšties, H_2SeO_3 , ištirpinama 200 ml 0,25 mol·dm⁻³ HCl . Nedidelis rūgšties perteklius imamas todėl, kad selenito rūgštis stabilizuoja monoselenopentationato jonus [23].

Paruošiamas 2 tirpalas: 1,77 g (10 mmol) askorbo rūgšties ištirpinama 50 ml vandens ir neutralizuojama kalio šarmu ar kalio acetatu iki pH 5,5. Kitame inde 4,96 g (20 mmol) natrio tiosulfato, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, ištirpinama 50 ml vandens ir sumaišoma su 2 tirpalu. Į atšaldytą 0–4 °C temperatūros 1 tirpalą maišant iš panardintos pipetės sulašinamas 2 tirpalas, į kurį buvo įdėtas natrio tiosulfatas. Reakcijos mišinys įgyja geltoną citrinų spalvą, gaunamas skaidrus reakcijos produktų tirpalas. Į jį supilamas $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{A}_2]\text{CH}_3\text{COO}$ tirpalas (200 ml 8 %). Po keliolikos sekundžių prasideda reakcijos produkto – *trans*-dianilino-*bis*(dimetilglioksimate)kobalto(III) monoselenopentationato tetrahidrato, $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{A}_2]_2\text{SeS}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, – kristalizacija. Kristalizacijai pasibaigti mišinys paliekamas šaldytuve 24 h 4 °C temperatūroje. Kristalai nufiltruojami, praplaunami nedideliu kiekiu šalto distiliuoto vandens ir išdžiovinami eksikatoriuje virš CaCl_2 . Į filtratą papildomai supilama dar 50 ml $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{A}_2]\text{CH}_3\text{COO}$ tirpalo ir paliekama kristalintis šaldytuve dviem parom. Gaunama dar apie 1,5 g produkto. Iš viso gaunama apie 9,8 g (7,4 mmol) produkto; išeiga – 74 %, atsižvelgiant į panaudotus reagentus atlikti selenito rūgšties ir tiosulfato kiekius.

Nustatyta sudėtis masės %: Se – 6,06, 5,95, 6,10; S – 9,70, 9,80; H_2O – 5,80; kaitinimo likutis (KL) 950 °C temperatūroje Co_3O_4 – 12,03.

Apskaičiuota $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{A}_2]_2\text{SeS}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sudėtis masės %: Se – 5,96; S – 9,67; H_2O – 5,43; KL Co_3O_4 – 12,11.

Reakcijos (3) medžiagų balansas. Nustatyta sieros kristaliniame produkte – 29,6 mmol, filtrate – 11,2 mmol; iš viso – 40,8 mmol. Imta sieros tiosulfato pavidalu – 40,0 mmol. Nustatyta seleno kristaliniame produkte – 7,1 mmol, filtrate – 2,8–3,1 mmol; iš viso – 9,6–10,2 mmol. Imta seleno selenito rūgšties pavidalu – 10,5 mmol.

Pagal (3) lygtį susintetintas *trans*-dianilino-*bis*(dimetilglioksimate)kobalto(III) monoselenopentationatas tetrahidratas apibūdintas IR spektru ir termogravimetrinės analizės metodais.

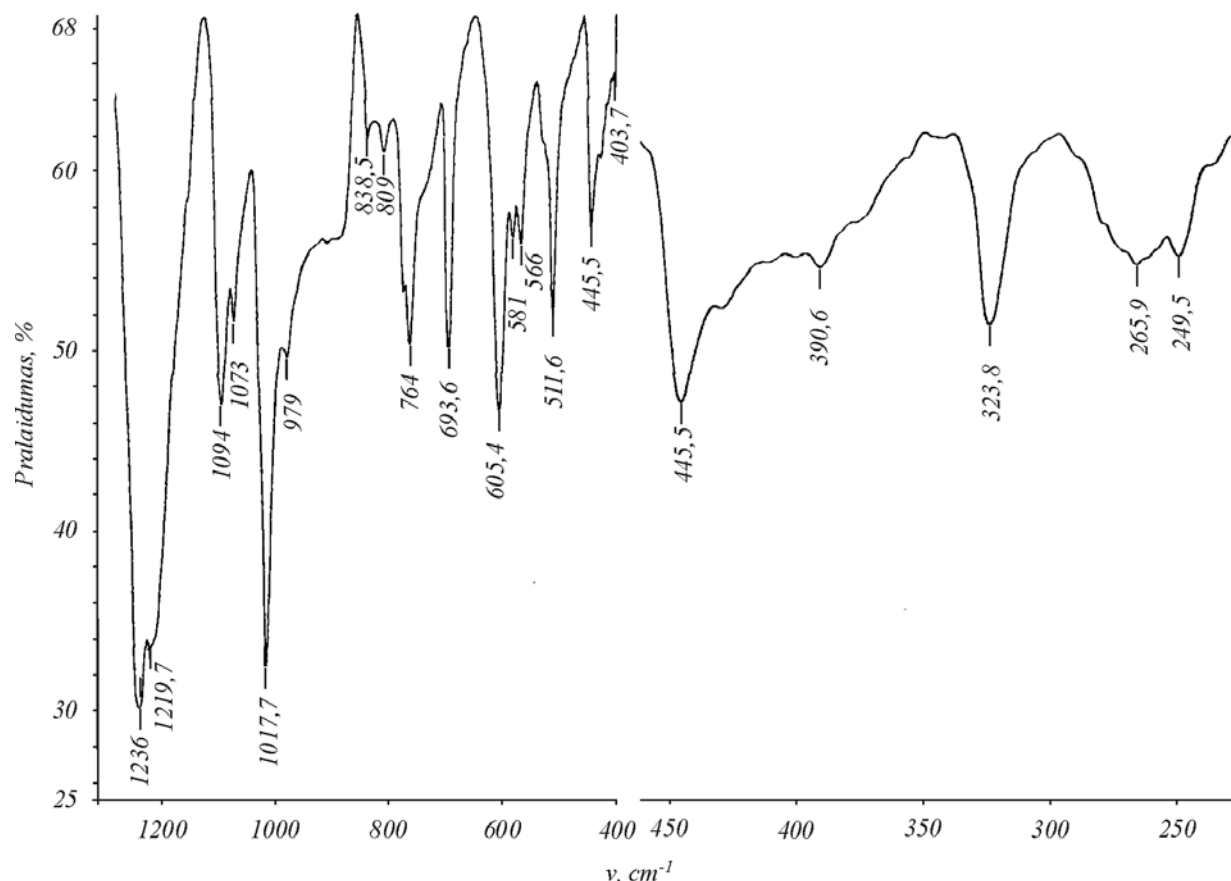
Junginys $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{A}_2]_2\text{SeS}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ buvo gautas [3] iš kalio monoselenopentationato, susintetinto (1) reakcija naudojant O. Foso darbo [23] metodiką, jonų mainų reakcija ir apibūdintas sena IR spektrų užrašymo aparatūra nekompensaciniu metodu. Todėl kompleksiniam katijonui būdingos absorbcijos smailės dalinai persidengdavo su selenopolitionato anijonui būdingosiomis smailėmis ir tai apsunkindavo anijono apibūdinimą užrašytu IR spekt-

ru [3, 4, 6]. Šiame darbe gauto to paties junginio IR spektras užrašytas kompensaciniu metodu (kompleksinio katijono absorbcija eliminuota), parodytas 1 paveiksle; lentelėje taip pat pateiktos absorbcijos smailių maksimumų vertės (cm^{-1}) ir nurodytas anijono absorbcijos smailių priskyrimas tam tikriems virpesiams.

Priskirdami smailes atitinkamiems virpesiams naudojome literatūros duomenis apie tiosulfato ir selenosulfato (SeSO_3^{2-}) [28], politionatų bei kitų sieros ir seleno deguoninių junginių [3, 29–33], selenopolitionatų [3, 5, 6, 29] ir anksčiau aprašyto *trans*-dianilino-*bis*(dimetilgliok-

simato)kobalto(III) monoselenopentationato [3, 6] IR spektrus.

Monoselenopentationato anijone, $^-\text{O}_3\text{S-S-Se-S-SO}_3^-$, yra Se–S, S–S ir S–O ryšiai; virpesiai šiuose ryšiuose atsispindi absorbcijos smailėmis IR spektre. Selenopolitionatų [3, 5, 6, 29] IR spektruose, analogiškai kaip tiosulfato, selenosulfato [28] ir politionatų spektruose [3, 29, 34], deformaciniai ir valentiniai virpesiai S–O ryšyje pasireiškia $1250\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ srityje, o virpesiai $\gamma(\text{Se-S})$, $\nu(\text{S-S})$, $\delta(\text{S-Se-S})$, $\gamma_r(\text{SO}_3)$ pasireiškia $500\text{--}200\text{ cm}^{-1}$ srityje.



1 pav. $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{A}_2]_2\text{SeS}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ IR spektras

Darbo [28] autoriai pažymėjo, jog selenosulfato IR spektre valentinių virpesių ryšyje Se–S, $\nu(\text{Se-S})$, silpnos smailės esti srityje $302\text{--}300\text{ cm}^{-1}$, o rotacinius SO_3 grupių virpesius, $\gamma_r(\text{SO}_3)$, atitinka silpnos smailės $277\text{--}281\text{ cm}^{-1}$ srityje.

Darbe [29] tirti amonio, natrio, cezio ir bario monoselenopentationatų IR ir Ramano absorbcijos spektrai. Vidutinio intensyvumo smailės [3], naudojantis darbo [29] duomenimis, $370\text{--}390\text{ cm}^{-1}$ srityje priskirtos $\gamma_r(\text{SO}_3)$, o valentiniams virpesiams ryšyje S–S, $\nu(\text{S-S})$, priskirta smailė ties 450 cm^{-1} ; smailės ties 278 cm^{-1} ir 247 cm^{-1} buvo priskirtos, atitinkamai, valentiniams virpesiams Se–S ryšyje ir deformaciniams virpesiams monoselenopentationatų fragmente S–Se–S, $\delta(\text{S-Se-S})$. Darbe [30] bario polisulfan-difosfonatų, $\text{BaS}_n\text{P}_2\text{O}_6$, IR spektruose smailės intervale $464\text{--}468\text{ cm}^{-1}$, remiantis literatūros duomenimis

[31–33], buvo priskirtos $\nu(\text{S-S})$ virpesiams. Todėl smailės išskirto šiame darbe junginio IR spektre ties $249,5$, $265,9$, $323,8$, $390,6$, $445,5\text{ cm}^{-1}$ priskirtos, atitinkamai, $\delta(\text{S-Se-S})$, $\nu(\text{Se-S})$ ir $\gamma_r(\text{SO}_3)$ virpesiams.

Lengvai būna identifikuojamos ryšio S–O $\delta_{as}(\text{O-S-O})$ ir $\delta_s(\text{O-S-O})$ virpesių smailės, kurios užrašytame spektre yra ties 516 cm^{-1} ir 581 , 566 , $605,4\text{ cm}^{-1}$. Smailė ties 516 cm^{-1} priskirta $\delta_{as}(\text{O-S-O})$ virpesiams, nes kalio polisulfandisulfonatų, selenopolitionatų ir kobalto kompleksinių katijonų polisulfan-disulfonatų ir selenopolitionatų spektruose šiems virpesiams priskirtos smailės yra ties $514\text{--}576\text{ cm}^{-1}$ [3, 5, 6, 34]; analogiškai smailes ties 581 , 566 , $605,4\text{ cm}^{-1}$ priskiriamos $\delta_s(\text{O-S-O})$ virpesiams, nes čia minėtų giminingų junginių spektruose šių virpesių smailės yra ties $575\text{--}669\text{ cm}^{-1}$ [3, 5, 6, 34].

Valentinius S–O ryšio virpesius IR spektruose atitinka smailės nuo 900 iki 1250 cm^{-1} [3, 5, 6, 28, 29, 31–34]. Polisulfandisulfonatų ir selenopolitionatų spektruose virpesių $\nu_s(\text{S–O})$ ir $\nu_{as}(\text{S–O})$ smailės yra atitinkamai

ties 1008–1061 ir 1184–1274 cm^{-1} [3, 5, 6, 34]. Mūsų išskirto junginio spektre $\nu_s(\text{S–O})$ virpesių smailės rastos ties 979, 1017,7, 1073 ir 1094 cm^{-1} , o $\nu_{as}(\text{S–O})$ virpesių smailės – ties 1219,7 ir 1236 cm^{-1} .

Lentelė. Anijonų absorbcijos smailės (cm^{-1}) tiosulfato, selenosulfato ir monoselenopentationatų IR spektruose ir jų priskyrimas

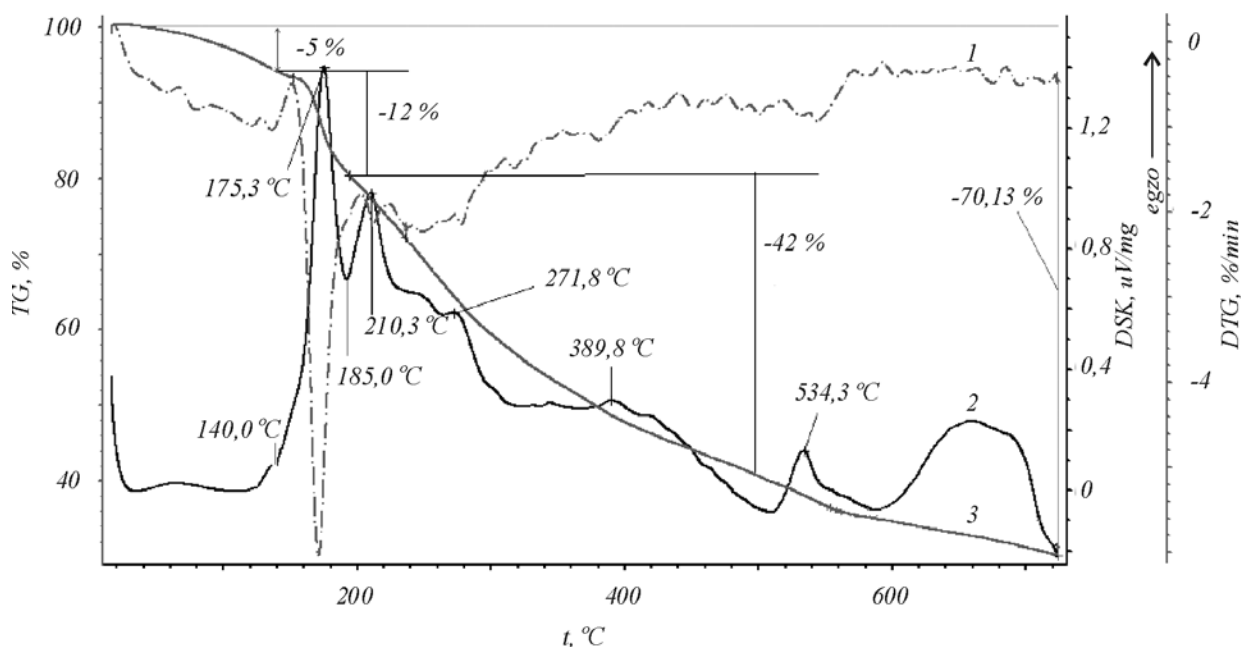
Reakcijos (3) produktas*	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, [28]	SeSO_3^{2-} , [28]	$\text{A}_2\text{SeS}_4\text{O}_6^{**}$, [3, 6]	$\text{K}_2\text{SeS}_4\text{O}_6$, [3, 5, 29]	Priskyrimas
249,5				228–247	$\delta(\text{S–Se–S})$
265,9		300–302		256–280	$\nu(\text{Se–S})$
323,8, 390,6	322	277–281		365–390	$\gamma_r(\text{SO}_3)$
445,5	436			440–450	$\nu(\text{S–S})$
511,6	533	522	530	510–550	$\delta_{as}(\text{S–O})$
566, 581, 605,4	653	616–652	585, 609, 627	580–730	$\delta_s(\text{S–O})$
979, 1017,7, 1073, 1094	996	994–1019	1015, 1025p	1010–1036	$\nu_s(\text{S–O})$
1219,7p, 1236	1132	1128–1150	1200p, 1214, 1242	1210–1226	$\nu_{as}(\text{S–O})$

* $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{A}_2]_2\text{SeS}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, gautas šiame darbe; ** $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{A}_2]_2\text{SeS}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, gautas darbe [3].

Anksčiau išdėstyti chemine analize ir IR absorbcine spektroskopija gauti duomenys leidžia teigti, kad šiame darbe išskirtas junginys yra *trans*-dianilino-bis(dimetilglioksimato)kobalto(III) monoselenopentationato tetrahidratas, $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{A}_2]_2\text{SeS}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; kartu patvirtinta reak-

cijos tarp selenito rūgšties, tiosulfato ir askorbo rūgšties (3) lygtis.

Reakcijos (3) rezultatas – išskirtas kobalto(III) kompleksinio katijono monoselenopentationatas buvo ištirtas terminės gravimetrinės ir terminės diferencinės analizės metodais. Jo termograma parodyta 2 paveiksle.



2 pav. $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{A}_2]_2\text{SeS}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ DTG (1), DSK (2) ir TG (3) kreivės

$[\text{Co}(\text{DH})_2\text{A}_2]_2\text{SeS}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dehidracija prasideda ~40 °C temperatūroje ir tęsiasi iki ~140 °C; tai atitinka endoterminis efektas DSK kreivėje su minimumu ties ~120 °C. Dehidratuoto junginio terminis skilimas prasi-

deda tuoj po dehidracijos pabaigos ~140–145 °C temperatūroje. Tai atitinka stipraus egzoterminio efekto su maksimumu 175,3 °C temperatūroje pradžia. Masės nuostoliai 145–175 °C temperatūros intervale sudaro ~12 %, o

40–185 °C temperatūros intervale – 17 %; tai atitinka 4 molekulių vandens, molekulės SO₂ ir dalies anilino (1 molekulės) pasišalinimą (17,6 %).

Aukštesnėse temperatūrose vyksta organinių ligandų oksidacija, preparatas būna tapęs juodu lydalų ir pagal TG kreivę atsekti atskirų skaidymo aukštoje temperatūroje produktų (Se, S, anilinas, dimetilglioksimas) pasišalinimą, kurį lydi jų oksidacija (eilė egzoterminių efektų DSK kreivėje su maksimumais ties ~210, ~272, ~390, ~534, ~650 °C), nėra galima.

Galutinis junginio skaidymo aukštoje (950–960 °C) temperatūroje produktas yra kobalto oksidas Co₃O₄: iškaitinus junginio [Co(DH)₂A₂]₂SeS₄O₆·4H₂O mėginį platininiame tiglyje šioje temperatūroje, kaitinimo likutis sudarė 12,03, 11,93 % (teoriškai turėtų sudaryti 12,11 %).

Atliekant (3) reakciją gauto [Co(DH)₂A₂]₂SeS₄O₆·4H₂O junginio termogravimetrinio tyrimo duomenys praktiškai sutampa su to paties junginio, gauto mainų reakcija iš kalio monoselenopentationato [3], analogiško tyrimo duomenimis.

Apibendrinant gautus duomenis galima teigti, kad, selenito rūgščiai sąveikaujant su tiosulfatu ir askorbo rūgštimi pagal (3) reakcijos lygties stecheometriją, gaunami pakankamai stabilūs monoselenopentationato tirpalai. Tai, reikia tikėtis, leis, vietoje anksčiau naudotų palyginus sunkiai sintetinamo kalio monoselenopentationato tirpalų, panaudoti (3) reakcija gaunamus monoselenopentationato tirpalus hidrofilinių polimerų chalkogeninimui, sudarant pastarųjų paviršiuje puslaidininkinius ir elektrai laidžius metalų chalkogenidų sluoksnius.

Išvados

1. Ištirta greita reakcija tarp selenito rūgšties, tiosulfato ir askorbo rūgšties vandenilio chlorido tirpale, kurios rezultatas – tam tikromis sąlygomis susidaro tik vienas chalkopolitioninis junginys – monoselenopentationatas, SeS₄O₆²⁻. Šis anijonas iš reakcijos mišinio išskirtas kristalinės *trans*-dianilino-*bis*(dimetilglioksimato)kobalto(III) monoselenopentationato tetrahidrato druskos [Co(DH)₂A₂]₂SeS₄O₆·2H₂O pavidalo.
2. Nauja reakcija gautas junginys apibūdintas IR absorbcijos spektru, kuriame anijonui būdingų smailių maksimumai yra ties 249,5; 265,9; 323,8; 390,6; 445,5; 511,6; 581, 566 ir 605; 979, 1017,7, 1073 ir 1094; 1219,7 ir 1236 cm⁻¹; šios smailės priskirtos virpesiams, atitinkamai, δ(S–Se–S), ν(Se–S), γ_r(SO₃), ν(S–S), δ_{as}(S–O), δ_s(S–O), ν_s(S–O), ν_{as}(S–O). Tai patvirtina, kad išskirtas junginys tikrai yra monoselenopentationatas.
3. Termogravimetriniu junginio [Co(DH)₂A₂]₂SeS₄O₆·2H₂O tyrimu parodyta, kad šio junginio dehidratavimas įvyksta ~45–140 °C temperatūroje, o dehidratuoto junginio skilimas prasideda 140–145 °C temperatūroje. Galutinis junginio skaidymo aukštoje (~950 °C) temperatūroje produktas yra kobalto oksidas Co₃O₄.

Literatūra

1. Foss O., Emeleus H. J., Sharpe A. G. (eds.) Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry. New York, 1960. Vol. 2. P. 237–278.
2. Janickis J. // Accounts of Chemical Research. 1969. Vol. 2. P. 316–320.
3. Яницкий В. И. Образование, строение и физико-химические свойства производных сульфонов и селенонов (дисс. докт. хим. наук). Каунас, 1983.
4. Janickis V. Seleno- ir telūropolitionatai (monografija). Kaunas, 2007.
5. Яницкий В. И., Яницкий И. В. // Труды АН ЛитССР. Сер. Б. 1986. Т. 6(157). С. 43–49.
6. Яницкий В. И., Яницкий И. В. // Труды АН ЛитССР. Сер. Б. 1987. Т. 2(159). С. 40–49.
7. Janickis V., Amankavičienė V. A. // Cheminė technologija. 2007. Nr. 1 (43). P. 11–19.
8. Ivanauskas R. Vario selenidinių sluoksnių susidarymas ant polikaproamido naudojant selenotritonata (daktaro disertacija). Kaunas, 1995.
9. Pat. LT 4235 B, Lietuva. 1997.
10. Petrašauskienė N. Vario chalkogenidinių sluoksnių susidarymo polikaproamido plėvelės paviršiuje, naudojant kalio selenopentationato tirpalus, tyrimas (daktaro disertacija). Kaunas, 2003.
11. Pat. LT 2119 B, Lietuva. 2004.
12. Ivanauskas R., Janickis V. // Pol. J. Chem. 2008. Vol. 82. P. 2281–2292.
13. Petrašauskienė N., Janickis V., Šukytė V. // Pol. J. Chem. 2009. Vol. 83. P. 401–414.
14. Petrašauskienė N., Janickis V. // Chemija. 2009. Vol. 20, N 1. P. 56–69.
15. Ramli E., Rauchfuss T. B., Stern C. L. // J. Am. Chem. Soc. 1990. Vol. 112. P. 4043.
16. Fjellvag H., Gronvold F., Stolen S., Andersen A. F., Muller-Kafer R., Simon A. // Z. Kristallogr. 1988. B. 184. P. 111.
17. Глазов В. М., Бурханов А. С. // Неорганические материалы. 1980. Т. 16(4). С. 565–585.
18. Timofeev S. V., Smirnova A. L., Blyumberg E. A. // Kinetics and Catalysis. 1991. Vol. 32(5). P. 1057–1061.
19. Lange B., Lovric M., Scholz F. // J. Electroanal. Chem. 1996. Vol. 418(1–2). P. 21–28.
20. Haram S. K., Santhanam K. S. V., Neumannspallart M., Levyclement C. // Mater. Res. Bull. 1992. Vol. 27(10). P. 1185–1191.
21. O'Brian R. N., Santhanam K. S. V. // J. Electroanal. Chem. 1989. Vol. 260. P. 231.
22. Norris J. F., Fay H. // Amer. Chem. J. 1895. Vol. 18. P. 703–707.
23. Foss O. // Acta Chem. Scand. 1949. Vol. 3. P. 435–444.
24. Малентьева Г. А., Антонова Л. А. Фармацевтическая химия. Москва, 1985.
25. Soos I., Varhelyi G., Somay M. // Studia Univ. Babes-Bolyai, Ser. Chem. 1963. Vol. 8, N 2. P. P. 51–60.
26. Soos I., Somay M., Varhelyi G. // Studia Univ. Babes-Bolyai, Ser. Chem. 1964. Vol. 9, N 2. P. P. 45–53.
27. Foss O. // Acta Chem. Scand. 1949. Vol. 3. P. 708–716.
28. Klaeboe P., Martinsen A., Songstad J. // Acta. Chem. Scand. 1977. Vol. 31 A. P. 56–62.
29. Clark E. R., Collet A. J. // J. Chem. Soc. (A). 1969. N 10. P. 1594–1596.
30. Janickis V., Savickas F. // Cheminė technologija. 2002. Nr. 1 (22). P. 1–8.
31. Nakamoto K. Infrared Spectra of Inorganic and Coordi-

- nation Compounds. New York–London, 1963.
32. **Bellamy L. J.** Infrared Spectra of Complex Molecules. London, 1978.
 33. **Nyquist R. A., Kagel R. O.** Infrared Spectra of Inorganic Compounds. New York and London, 1971.
 34. **Яницкис В. И., Грявис С. А.** // Журнал неорганической химии. 1977. Т. 22, Вып. 2. С. 411–416.

F. Savickas, V. Janickis

INTERACTION OF SELENOUS ACID WITH THIOSULPHATE IN THE PRESENCE OF ASCORBIC ACID

S u m m a r y

The reaction between selenous acid, H_2SeO_3 , sodium thiosulphate, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, and ascorbic acid, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, in the

solution of hydrogen chloride proceeds with the formation of monoselenane-dithiosulphate – monoselenopentathionate, $\text{Se}(\text{S}_2\text{O}_3)^{2-} - \text{SeS}_4\text{O}_6^{2-}$, which in certain conditions are isolated from the reaction mixture as the crystalline salt *trans*-dianiline-bis(dimethylglyoximate)cobalt(III) monoselenopentathionate tetrahydrate, $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{A}_2]_2\text{SeS}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. The isolated compound is characterized by the chemical analysis, thermogravimetric and differential thermal analysis methods, and IR spectra. The dehydration of isolated compound proceeds at a temperature of $\sim 45\text{--}140^\circ\text{C}$, and its decomposition begins at $140\text{--}145^\circ\text{C}$. The final product of $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{A}_2]_2\text{SeS}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ decomposition at a high temperature is cobalt oxide Co_3O_4 . The IR spectra of the isolated compound showed the maxima of absorption bands characteristic of the monoselenopentathionate anion at 249.5, 265.9, 323.8, 390.6, 445.5, 511.6, 566, 581 and 605.4, 979, 1017.7, 1073 and 1094, 1219.7 and 1236 cm^{-1} ; they are assigned to $\delta(\text{S--Se--S})$, $\nu(\text{Se--S})$, $\gamma_r(\text{SO}_3)$, $\nu(\text{S--S})$, $\delta_{as}(\text{S--O})$, $\delta_s(\text{S--O})$, $\nu_s(\text{S--O})$, $\nu_{as}(\text{S--O})$, respectively.

DOI: 10.5755/j01.ct.56.3-4.16417

DOI: 10.5755/j01.ct.56.3-4.16417