

электролита, и соответственно вольтамперные характеристики процесса электровосстановления перренат-ионов.

В работе использовались следующие реактивы: перренат аммония, диметилформамид, хлорид лития для электролита электрода сравнения, а также оксид кальция, пентаоксид дифосфора, хлорид кальция как осушители. Для обеспечения наличия сухой инертной атмосферы в перчаточном боксе применялась сушка пентаоксидом дифосфора, который периодически менялся по мере поглощения им атмосферной влаги. В соответствии со стандартной методикой исходный продукт ДМФА марки «хч» для очистки от воды сушили над свежeproкаленным оксидом кальция. После этого обезвоженный ДМФА дважды перегоняли в вакууме (давление 3-5 мм рт.ст.). Непосредственно перед работой ДМФА вновь перегоняли. Чистоту растворителя проверяли методом ИК-спектроскопии. Оксид кальция марки «ч» предварительно был очищен прокаливанием в токе сухого воздуха при температуре 1000°C. Хлорид лития марки «ч» трижды перекристаллизовывали из бидистиллированной воды. Хлорид лития сушили несколько суток до постоянного веса, постепенно поднимая температуру от 80°C до 300°C в вакуумном сушильном шкафу. Чистоту соли проверяли методом ИК-спектроскопии на наличие сигнала от ОН-группы. Все растворы готовили в колбах с притертыми пробками в осушаемом боксе. Навески солей брали в отдельном боксе, свободном от паров растворителей, взвешивание осуществляли на аналитических весах типа ВЛР-200. После приготовления все электролиты проверяли на содержание воды ИК-спектроскопически по наличию сигнала от ОН-группы.

Электрохимическое поведение перренат-ионов в неводной среде ДМФА измерены в неимпульсном потенциостатическом режиме на приборе P8-Elins, используя две разные концентрации перрената аммония NH_4ReO_4 (10г/л; 20г/л) в ДМФА с фоновым и без фонового электролита. В качестве фонового электролита использовался 1М LiCl, растворенный в ДМФА. В электрохимических ис-

следованиях использовали трехэлектродную ячейку, в которую помещали стальной электрод в тефлоновой оболочке, платиновый электрод в качестве вспомогательного электрода и серебряный электрод в качестве электрода сравнения. Эксперимент проводился в перчаточном боксе в условиях инертной атмосферы аргона.

Электрохимический метод синтеза соединений проводился в стандартной электрохимической ячейке с дополнительной стенкой (двойной рубашкой). Электролиты готовили путем растворения реагента-катализатора перренат аммония в абсолютном ДМФА. Учитывая концентрацию NH_4ReO_4 в растворе ДМФА, осаждения кристаллов соли и любого другого осадка из электролита не наблюдалось. Электроосаждение проводили в стандартной трехэлектродной ячейке. Были использованы свинцовый катод и платиновый анод (Pt, 99,9%) с площадью поверхности 2,25 см² и 1,0 см², соответственно, а также стандартный хлорсеребряный электрод сравнения. Чтобы получить подходящие образцы для СЭМ и РФЛА анализов были использованы субстраты свинца. Разделение между анодом и катодом составляло 20 мм. Гальваностатическое электроосаждение проводили в потенциостатическом режиме. Потенциал ячейки в ходе электролиза оставался стабильным.

Результаты и обсуждение

Учитывая электрохимическую устойчивость диметилформамида [2], диапазон допустимых потенциалов может быть достаточно широким. При этом очевидно, что в исследованиях необходимо учитывать фактическое наличие фонового электролита, а также его отсутствие.

Для проверки этого утверждения на рисунке 1 представлены циклические вольтамперограммы растворов ДМФА, содержащих: 1) раствор перренат-аммония концентрацией 10 г/л с фоновым электролитом (1 М LiCl); 2) раствор фонового электролита (1 М LiCl); 3) раствор перренат-аммония концентрацией 10 г/л; 4) раствор перренат аммония концентра-