



ВЕСТНИК

ЮЖНО-УРАЛЬСКОГО № 23 (156)
ГОСУДАРСТВЕННОГО
УНИВЕРСИТЕТА 2009

СЕРИЯ

«ХИМИЯ»

Выпуск 2

Учредитель – ГОУ ВПО «Южно-Уральский государственный 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. **Голованов В.И.**,

д.п.н., проф. **Животовская Г.П.**,

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 законодательства в сфере массовых комму-
никаций 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».

Подписной индекс 29414 в объединенном катало-
ге «Пресса России».

Периодичность выхода – 2 номера в год.

СОДЕРЖАНИЕ

Органическая химия

- МУКОВОЗ П.П., КОЗЬМИНЫХ В.О. Взаимодействие диалкилкетипинатов с 2,4-динитро-фенилгидразином 4
- КИРИЛЛОВА Е.А., КОЗЬМИНЫХ В.О. Синтез, цепная таутомерия и кольчато-цепные интерконверсии замещенных 3,4-дигидрокси-2,4-алкадиен-1,6-дионон 9

Аналитическая химия

- РУДЕНКО Э.И., РОГУЛИН В.В., ЧЕРНОВА С.А., БЕЛКАНОВА М.Ю. Стехиометрия комплексообразования германия с салицилфлуороном в солянокислых растворах 16

Экологическая химия

- БАРАХНИНА В.Б., ЯГАФАРОВА Г.Г., ХИСМАТУЛЛИНА Д.Д. Биостойкость отработанных целлюлозосодержащих реагентов буровых растворов 21

Физическая химия

- БОБЫРЕНКО Ю.Я. Модифицирование модели орегонатора применительно к рекакции Брея – Либавски 26
- БОБЫРЕНКО Ю.Я. Коагуляция и стабилизация дисперсий оксида титана в концентрированном растворе электролита: влияние природы аниона и рН среды 30
- ТЕПЛЯКОВ Ю.Н. Распад вюстита, входящего в состав окарины 36

Химия конденсированного состояния

- РЯБУХИН А.Г. Кристаллоструктурные характеристики гексагональных $A-La_2O_3$, LaF_3 и $LaCl_3$ 43
- ГРУБА О.Н., РЯБУХИН А.Г. Кристаллохимия дихроматов (VI) щелочных металлов 47
- РЯБУХИН А.Г. Аспекты современной кристаллохимии 52

CONTENTS

Organic Chemistry

- MUKOVOZ P.P., KOZMINYKH V.O. Reaction of dialkyl ketipinates with 2,4-dinitrophenylhydrazine 4
- KIRILLOVA E.A., KOZMINYKH V.O. Synthesis, chain tautomerism and ring-chain interconversions of substituted 3,4-dihydroxy-2,4-alkadiene-1,6-diones 9

Analytical Chemistry

- RUDENKO E. I., ROGULIN V. V., CHERNOVA S. A., BELKANNOVA M. YU. Stoichiometry of complexing of germanium with salicylfluorone in hydrochloric acid media 16

Ecological Chemistry

- BARAKHNINA V. B., YAGAFAROVA G.G., HISMATULLINA D.D. Biostability of cellulosecontaining drilling reagents..... 21

Physical Chemistry

- BOBYRENKO Y.Y. Modifying of the oregonator's model with reference to Bray-Liebhafsky's reaction 26
- BOBYRENKO Y.Y. Coagulation and stabilization of titanium oxide dispersions in concentrated salt's solution: the influence of anions and ph medium 30
- TEPLYAKOV YU.N. Disintegration of the wustite, intrance in composition iron oxidation..... 36

Chemistry of condensed state

- RYABUKHIN A.G. Crystallographic performances hexagonal A-La₂O₃, LaF₃ and LaCl₃ 43
- GRUBA O.N., RYABUKHIN A.G. Crystal chemistry of dichromats (VI) alkaline metals 47
- RYABUKHIN A.G. Aspects of the modern crystal chemistry..... 52

Органическая химия

УДК 547.341+547.725

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИАЛКИЛКЕТИПИНАТОВ С 2,4-ДИНИТРОФЕНИЛГИДРАЗИНОМ

П.П. Муковоз, В.О. Козьминых

Изучено взаимодействие диэфиров (2Z, 4Z)-3,4-дигидрокси-2,4-гексадиен-1,6-диовой кислоты (диалкилкетипинатов) с 2,4-динитрофенилгидразином, выделены эфиры (3Z)-3-[2-(2,4-динитрофенил) гидразоно]гексан-1,6-диовой и 3Z,4Z)-3,4-бис[2-(2,4-динитрофенил)гидразоно] гексан -1,6-диовой кислот. Обсуждаются особенности строения синтезированных эфиров. Структура полученных соединений установлена на основании данных ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Ключевые слова: диалкилкетипинаты, 2,4-динитрофенилгидразин, эфиры (гидразоно)гексан-1,6-диовой кислоты.

Введение

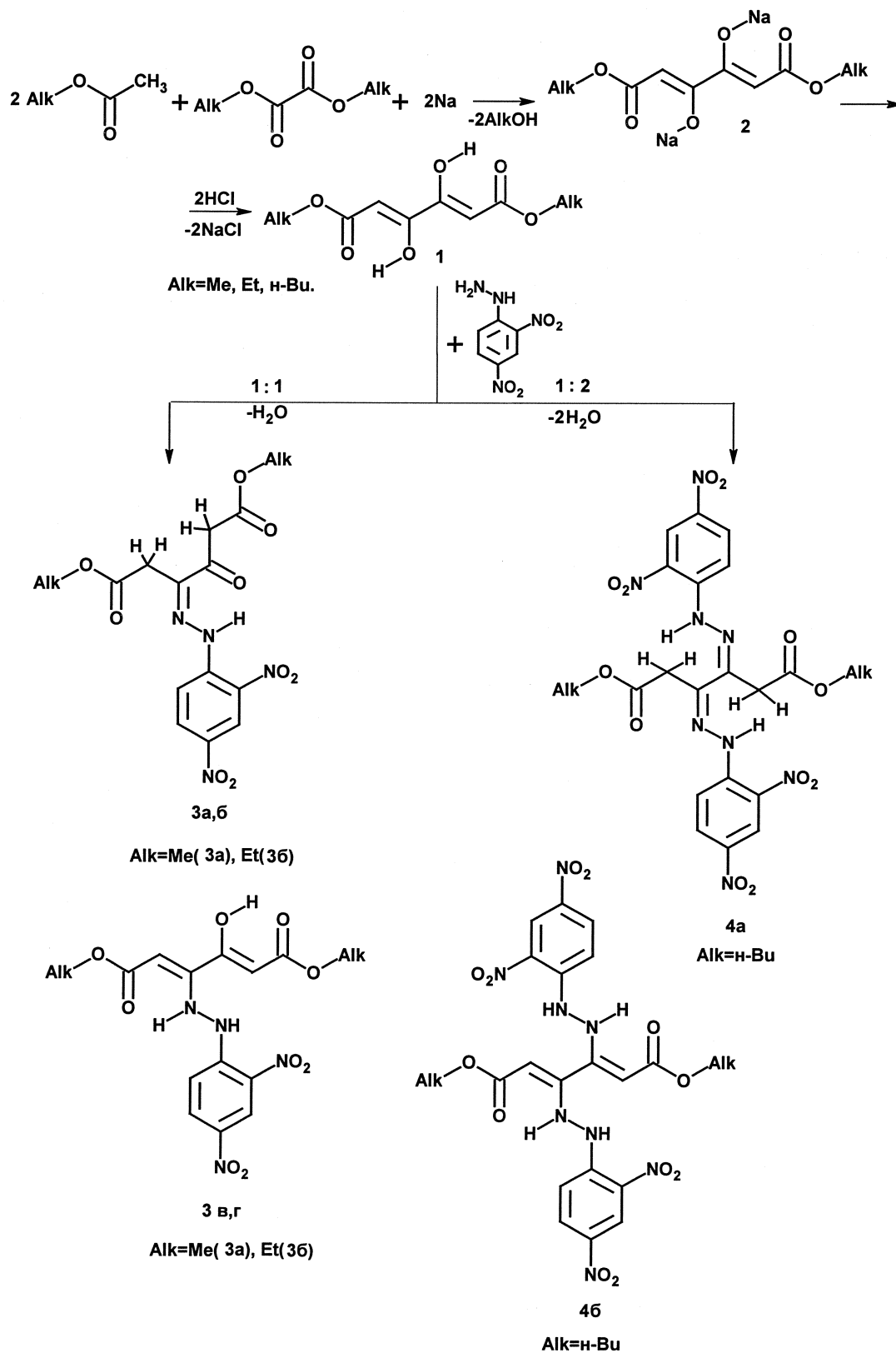
Уникальные по физико-химическим характеристикам производные 1,3,4,6-тетракарбонильных соединений (ТКС), сочетающие в своей структуре максимально сближенные 1,3-диоксофрагменты, успешно используются в органическом синтезе и координационной химии, как перспективные полифункциональные наноматериалы [1–4]. Кетипиновая кислота и её производные как мало изученные представители ТКС со сложноэфирными звеньями также представляют собой бис-β-дикарбонильные системы, исследование строения и свойств которых является актуальным.

Химия кетипиновой кислоты, ее производных – диэфиров (2Z,4Z)-3,4-дигидрокси-2,4-гексадиен-1,6-диовой кислоты **1** (диалкилкетипинатов) и промежуточно образующихся динатрий-диенолятов **2** исследована недостаточно (см. рисунок). Нуклеофильные превращения диалкилкетипинатов **1** мало изучены. Реакции с моноклеофилами протекают неоднозначно и не препаративно, реакции с динуклеофильными реагентами практически не изучены. Реакции диалкилкетипинатов **1** с такими N,N –динуклеофилами, как производные гидразина, в том числе 2,4-динитрофенилгидразином (ДНФГ) ранее не изучались. Нами исследовано взаимодействие соединений **1а–в** с ДНФГ. Реакция проводилась в условиях кратковременного кипячения соединений **1** в среде смеси спирта с уксусной кислотой, в результате выделены как моногидразинопроизводные – диметилловый **3а** и диэтиловый **3б** эфиры (3Z)-3-[2-(2,4-динитрофенил)гидразоно]гексан-1,6-диовой кислоты, так и бис-гидразинопроизводное – дибуттиловый эфир (3Z,4Z)-3,4-бис[2-(2,4-динитрофенил)гидразоно]гексан-1,6-диовой кислоты **4а**. Исходные диалкилкетипинаты **1** получены конденсацией Кляйзена алкилацетатов с диалкилосалатами в присутствии натрия или гидрида натрия в среде толуола или ксилола (оксалилацетилирование) с последующим действием соляной кислоты на промежуточно образующийся динатрий-диенолят **2** (см. схему).

Сравнительное положение и форма основных характеристических полос ИК спектров соединений **3а**, **3б**, **4а**, снятых в растворе хлороформа, существенно не отличаются, что свидетельствует об их структурной близости (см. экспериментальную часть). В ИК спектрах всех трех соединений **3а**, **3б**, **4а** присутствуют полосы 3300 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям вторичных аминогрупп гидразоновых звеньев. Смещение полос на 10 см^{-1} в низкочастотную область по сравнению с литературными значениями [5, 6] свидетельствует о возможной ассоциации. Высокочастотное положение сложноэфирных карбониллов, а также присутствие в спектре только одной полосы валентных колебаний NH свидетельствуют об отсутствии в структурах енгидразиновых звеньев с двумя вторичными аминогруппами (структуры **3в**, **3г**, **4б**).

Спектры ЯМР ^1H соединений **3а**, **3б**, **4а**, снятые в растворе дейтерохлороформа, характеризуются отчетливым рисунком всех сигналов с хорошо сопоставимой интегральной интенсивно-

стью, а также классическими значениями констант спин-спинового взаимодействия взаимно расщепляемых ароматических протонов и протонов алкоксигрупп сложноэфирных фрагментов.



Синтез диэфиров (2Z,4Z)-3,4-дигидрокси-2,4-гексадиен-1,6-диовой кислоты и реакции с 2,4-динитрофенилгидразином

Кроме последних стандартных сигналов в спектрах соединений **3а**, **3б** имеются два характеристических синглета четырех протонов двух метиленовых групп C(2)H₂ и C(5)H₂, и один синглет одного протона вторичной аминогруппы. В спектре соединения **4а** присутствует один неразделенный синглет четырех протонов двух метиленовых групп C(2,5)H₂ и один неразделенный синглет двух протонов двух вторичных аминогрупп, что подтверждает магнитную эквивалентность одноименных сигналов протоносодержащих групп относительно оси C(3)–C(4) молекулы. Отсутствие в спектрах соединений **3а**, **3б**, **4а** сигналов метиновых протонов, а также соответствие интегральных интенсивностей сигналов метиленовых протонов и протонов аминогрупп расчетным значениям позволяет полностью отказаться от возможных структур **3в**, **3г**, **4б** (см. схему).

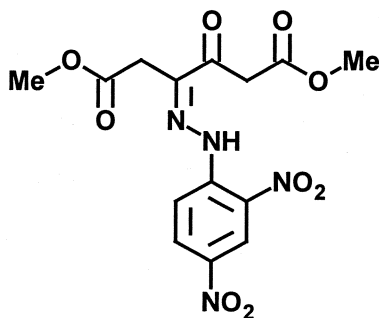
В зависимости от условий реакция, по-видимому, может протекать с образованием как моно-, так и бис-гидразонов. Это зависит не только от соотношения реагентов, но и термодинамического контроля. Так, в синтезе соединения **4а**, при соотношении реагентов 1:1 в реакцию вступает только половина исходного диметилкетипината **1**. Для получения бис-гидразонов диметилового и диэтилового эфиров, вероятно, требуются более жесткие условия.

Представленные нами экспериментальные результаты по синтезу и изучению строения производных диалкилкетипинатов подтверждают перспективность химических исследований широкого круга производных и аналогов кетипиновой кислоты. Структуры полученных соединений **3а**, **3б**, **4а** подтверждены данными ИК и ЯМР ¹H спектров.

Экспериментальная химическая часть

ИК-спектры полученных соединений **3а**, **3б**, **4а** записаны на спектрофотометре "Инфралюм ФТ-02" в растворе хлороформа. Спектры ЯМР ¹H соединений **3а**, **3б**, **4а** получены на приборах "Bruker DRX-500" (500,13 МГц) и "MERCURYplus-300" (300,05 МГц) в дейтерохлороформе, внутренний стандарт – ТМС. Данные элементного анализа синтезированных соединений соответствуют расчетным значениям. Протекание реакций контролируют, а индивидуальность полученных веществ подтверждают методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в системе бензол–эфир–ацетон, 10:9:1, хроматограммы проявляют парами иода. Исходные реактивы перед использованием очищают перегонкой.

Диметиловый эфир (3Z)-3-[2-(2,4-динитрофенил)гидразоно]гексан-1,6-диовой кислоты (3а)

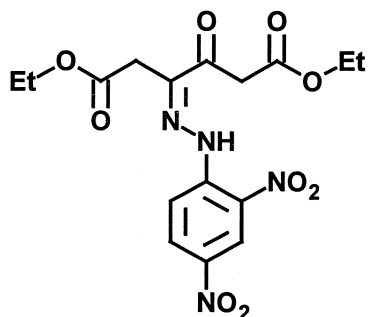


Смесь 0,51 г (2,5 ммоль) диметилкетипината **1а** и 0,5 г (2,5 ммоль) 2,4-динитрофенилгидразина растворяют при нагревании в 50 мл этанола и 20 мл ледяной уксусной кислоты и кипятят один час. Растворитель испаряют, остаток растирают с эфиром и кристаллизуют из этанола или этилацетата. Получают гидразон **3а**, выход 0,25 г (26 %), т. пл. 124–125 °С. C₁₄H₁₄N₄O₉. M 382,28.

ИК спектр, ν, см⁻¹: 3300 ν (N–H), 3102 ν (CH, Ar), 3038 ν (CH, Ar), 2956 ν_{ас} (CH₃), 2848 ν_с (CH₃), 1736 ν(C^{1,6}=O), 1696 ν(C⁴=O), 1617 ν(C=C, C=N), 1585 ν(C=C, Ar), 1551 ν_{ас} (C–NO₂), 1525, 1503 ν(C=C, Ar), 1438 ν(C=C, Ar), 1408, 1340 ν_с (C–NO₂), 1319 δ_{верные} (CH₂), 1276 δ_{плоские} (CH, Ar), 1220 ν_{ас}(C–O–C), 1159, 1138, 1049 δ_{плоские} (CH, Ar), 1005 ν_с (C–O–C), 949, 922 ν_{скелетные}(C–C), 871 ν(C–N), 836 δ_{не плоские} (CH, Ar), 808 δ_{не плоские} (C–H, Ar), 764 δ_{маятниковые} (CH₂), 742, 706, 689, 672, 645 δ (C–N–O), 640 δ (C–N–O), 629, 598, 535, 516, 489 δ_{скелетные} (C–C). Спектр ЯМР ¹H (Bruker DRX-500), δ, м.д. (CDCl₃): 3,73 с (2H, C⁽⁵⁾H₂), 3,76 с (2H, C⁽²⁾H₂), 3,84 с (3H, C⁽¹⁾OOCH₃), 3,96 с (3H, C⁽⁶⁾OOCH₃), 8,07 д (1H⁽⁶⁾, C₆H₄), 8,48 д (1H⁽⁵⁾, C₆H₄), 9,17 с (1H⁽³⁾, C₆H₄), 11,86 с (1H, NH). Найдено, %: С 44,30; Н 3,44; N 14,42. C₁₄H₁₄N₄O₉. Вычислено, %: С 43,99; Н 3,69; N 14,66.

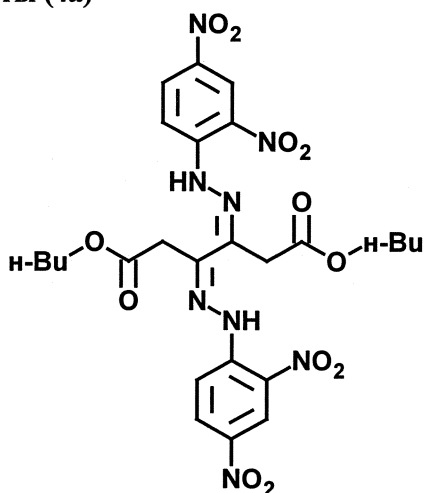
Диэтиловый эфир (3Z)-3-[2-(2,4-динитрофенил)гидразоно]гексан-1,6-диовой кислоты (3б)

Смесь 0,58 г (2,5 ммоль) диэтилкетипината **1б** и 0,5 г (2,5 ммоль) 2,4-динитрофенилгидразина растворяют при нагревании в 50 мл этанола и 20 мл ледяной уксусной кислоты и кипятят двадцать минут. Растворитель испаряют, остаток растирают с эфиром и кристаллизуют из этанола



С), 922 $\nu_{\text{скелетные}}(\text{C}-\text{C})$, 878 $\nu(\text{C}-\text{N})$, 836 $\delta_{\text{не плоские}}(\text{CH}, \text{Ar})$, 808 $\delta_{\text{не плоские}}(\text{CH}, \text{Ar})$, 763 $\delta_{\text{маятниковые}}(\text{CH}_2)$, 742, 682, 661, 645 $\delta(\text{C}-\text{N}-\text{O})$, 640 $\delta(\text{C}-\text{N}-\text{O})$, 598, 535, 515, 491 $\delta_{\text{скелетные}}(\text{C}-\text{C})$. Спектр ЯМР ^1H (Bruker DRX-500), δ , м.д. (CDCl_3): 1,30 т (3H, $\text{C}^{(1)}\text{OOCCH}_2\text{CH}_3$), 1,35 т (3H, $\text{C}^{(6)}\text{OOCCH}_2\text{CH}_3$), 3,90 с (2H, $\text{C}^{(2)}\text{H}_2$), 4,05 с (2H, $\text{C}^{(5)}\text{H}_2$), 4,20 кв (2H, $2\text{C}^{(1)}\text{OOCCH}_2\text{CH}_3$), 4,25 кв (2H, $2\text{C}^{(6)}\text{OOCCH}_2\text{CH}_3$), 8,15 д (1H $^{(6)}$, C_6H_4), 8,52 д (1H $^{(5)}$, C_6H_4), 9,20 с (1H $^{(3)}$, C_6H_4), 11,90 с (1H, NH). Найдено, %: С 46,49; Н 4,58; N 13,80. $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_9$. Вычислено, %: С 46,83; Н 4,42; N 13,65.

Дибутиловый эфир (3Z,4Z)-3,4-бис[2-(2,4-динитрофенил)гидразоно] гексан-1,6-диовой кислоты (4a)



Смесь 0,36 г (1,25 ммоль) дибутилкетипината **1в** и 0,5 г (2,5 ммоль) 2,4-динитрофенилгидразина растворяют при нагревании в 50 мл этанола и 20 мл ледяной уксусной кислоты и кипятят двадцать минут. Растворитель испаряют, остаток растирают с эфиром и кристаллизуют из этанола или этилацетата. Получают гидразон **4a**, выход 0,30 г (37 %), т. пл. 102–105 °С. $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{N}_8\text{O}_{12}$. M 646,56. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3300 $\nu(\text{N}-\text{H})$, 3102 $\nu(\text{CH}, \text{Ar})$, 3038 $\nu(\text{CH}, \text{Ar})$, 2963 $\nu_{\text{ас}}(\text{CH}_3)$, 2936 $\nu_{\text{ас}}(\text{CH}_2)$, 2901 $\nu_{\text{s}}(\text{C}^{(2,5)}\text{H}_2)$, 2875 $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$, 1732 $\nu(\text{C}=\text{O})$, 1614 $\nu(\text{C}=\text{C}, \text{C}=\text{N})$, 1589 $\nu(\text{C}=\text{C}, \text{Ar})$, 1543 $\nu_{\text{ас}}(\text{C}-\text{NO}_2)$, 1519, 1499 $\nu(\text{C}=\text{C}, \text{Ar})$, 1441 $\nu(\text{C}=\text{C}, \text{Ar})$, 1423, 1385 $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$, 1338 $\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{NO}_2)$, 1280 $\delta_{\text{плоские}}(\text{CH}, \text{Ar})$, 1211 $\nu_{\text{ас}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$, 1167, 1139, 1112, 1064 $\delta_{\text{плоские}}(\text{CH}, \text{Ar})$, 1036 $\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$, 971, 922 $\nu_{\text{скелетные}}(\text{C}-\text{C})$, 858 $\nu(\text{C}-\text{N})$, 836 $\delta_{\text{не плоские}}(\text{CH}, \text{Ar})$, 808 $\delta_{\text{не плоские}}(\text{CH}, \text{Ar})$, 762 $\delta_{\text{маятниковые}}(\text{CH}_2)$, 684, 661, 645 $\delta(\text{C}-\text{N}-\text{O})$, 640 $\delta(\text{C}-\text{N}-\text{O})$, 626, 579, 513, 491 $\delta_{\text{скелетные}}(\text{C}-\text{C})$. Спектр ЯМР ^1H (Bruker DRX-500), δ , м.д. (CDCl_3): 0,90 т (6H, $2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1,35 м (4H, $2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1,65 м (4H, $2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 4,05 с (4H, $2\text{C}^{(2,5)}\text{H}_2$), 4,20 кв (4H, $2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 8,10 д (2H $^{(6)}$, $2\text{C}_6\text{H}_4$), 8,45 д (2H $^{(5)}$, $2\text{C}_6\text{H}_4$), 9,20 с (2H $^{(3)}$, $2\text{C}_6\text{H}_4$), 11,90 с (2H, 2NH). Найдено, %: С 48,62; Н 4,83; N 16,98. $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{N}_8\text{O}_{12}$. Вычислено, %: С 48,30; Н 4,68; N 17,33.

Заключение

Таким образом, нами изучено взаимодействие диалкилкетипинатов с 2,4-динитрофенилгидразином, в результате чего выделены эфиры (3Z)-3-[2-(2,4-динитрофенил)гидразоно]- и (3Z,4Z)-3,4-бис[2-(2,4-динитрофенил)гидразоно]гексан-1,6-диовых кислот, строение которых установлено с помощью спектральных и резонансных методов.

Работа выполнена в рамках проекта № 1.3.09 "Синтез и исследование свойств высокоспиновых фрустрированных молекулярных магнетиков" Федерального агентства по образованию РФ на 2009–2010 гг.

Литература

1. Козьминых, Е.Н. 1,3,4,6-Тетракарбонильные системы. Сообщение 8. Синтез и противомикробная активность 2(5)-галогенпроизводных 1,3,4,6-тетракарбонильных соединений /

Е.Н. Козьминых, В.И. Гончаров, В.О. Козьминых // Химико-фармацевтический журнал. – 2008. – Т. 42. – Вып. 9. – С. 18–24.

2. Широлина, Т.М. 1,3,4,6-Тетракарбонильные соединения. IV. Взаимодействие 3,4-дигидрокси-2,4-гексадиен-1,6-дионов с гидразином и арилгидразинами / Т.М. Широлина, Н.М. Игидов, Е.Н. Козьминых, Л.О. Коньшина, Ю.С. Касаткина, В.О. Козьминых // Журнал органической химии. – 2001. – Т. 37. – Вып. 10. – С. 1555–1563.

3. Козьминых, В.О. 1,3,4,6-Тетракарбонильные соединения. V. Взаимодействие 1,6-дизамещённых 3,4-дигидрокси-2,4-гексадиен-1,6-дионов с 2,3-диаминопиридином / В.О. Козьминых, О.А. Софьина, Н.М. Игидов, Е.Н. Козьминых // Журнал органической химии. – 2001. – Т. 37. – Вып. 11. – С. 1719–1724.

4. Козьминых, В.О. Синтез, экологические аспекты безопасности три- и тетракарбонильных лигандов и конструирование на их основе металла-хелатов и металла-криптандов как потенциальных молекулярных магнетиков / В.О. Козьминых, В.Л. Бердинский, В.И. Гончаров, П.П. Муковоз, Г.И. Кобзев, А.П. Свиридов, А.Г. Макаров, С.В. Курдакова, Е.А. Кириллова, Ю.В. Щербатов, Е.С. Литвинова, Е.Н. Козьминых, И.Н. Ноздрин // Вестник Оренбургского ГУ. Серия “Проблемы экологии Южного Урала”. Часть 2. – 2007. – Спец. вып. 75. – С. 171–174.

5. Наканиси, К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. Практическое руководство / К. Наканиси. – М.: Мир, 1965. – 220 с.

6. Беллами, Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л. Беллами. – М.: Издательство иностранной литературы, 1963. – 592 с.

Поступила в редакцию 20 мая 2009 г.

REACTION OF DIALKYL KETIPINATES WITH 2,4-DINITROPHENYLHYDRAZINE

Reaction of (2Z,4Z)-3,4-dihydroxy-2,4-hexadiene-1,6-dioates (dialkylketipinates) with 2,4-dinitrophenylhydrazine is investigated, the (3Z)-3-[2-(2,4-dinitrophenyl)hydrazono]hexan-1,6-dioates and (3Z,4Z)-3,4-bis[2-(2,4-dinitrophenyl)hydrazono]hexan-1,6-dioates are prepared. The structure peculiarities of synthesized ethers are discussed. The structure of prepared compounds is proved by IR and NMR spectroscopy data.

Keywords: dialkylketipinates, 2,4-dinitrophenylhydrazine, (hydrazono)hexane-1,6-dioates.

Mukovoz Peter Petrovitch – Postgraduate Student of Chemistry Subdepartment, Chemistry and Biology Department, Orenburg State University.

Муковоз Петр Петрович – соискатель кафедры химии, химико-биологический факультет, Оренбургский государственный университет.

e-mail: mpp27@mail.ru

Kozminykh Vladislav Olegovitch – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Chemistry Subdepartment, Chemistry and Biology Department, Orenburg State University.

Козьминых Владислав Олегович – доктор химических наук, профессор, кафедра химии, химико-биологический факультет, Оренбургский государственный университет.

e-mail: kvoncstu@yahoo.com.

СИНТЕЗ, ЦЕПНАЯ ТАУТОМЕРИЯ И КОЛЬЧАТО-ЦЕПНЫЕ ИНТЕРКОНВЕРСИИ ЗАМЕЩЕННЫХ 3,4-ДИГИДРОКСИ-2,4-АЛКАДИЕН-1,6-ДИОНОВ

Е.А. Кириллова, В.О. Козьминых

Реакцией Клайзена метилкетонов с диэтилоксалатом в присутствии натрия или гидрида натрия получены динатрий-1,6-диоксо-2,4-алкадиен-3,4-диоляты, при подкислении которых выделены 3,4-дигидрокси-2,4-алкадиен-1,6-дионы (1,3,4,6-тетракарбонильные соединения (ТКС)). Изучены цепные и кольчато-цепные таутомерные равновесия в растворах ТКС. Исследованы особенности строения синтезированных соединений методами ИК и ЯМР ^1H спектроскопии.

Ключевые слова: реакция Клайзена, 1,3,4,6-тетракарбонильные соединения, цепная таутомерия, кольчато-цепные интерконверсии.

Введение

Исследование 1,3,4,6-ТКС, перспективных объектов для органического синтеза, координационной химии и нанотехнологии, является актуальным. ТКС как системы, содержащие максимально сближенные 1,3-дикарбонильные звенья обладают, в отличие от простых β -дикетонов, более разнообразным строением и синтетическими возможностями.

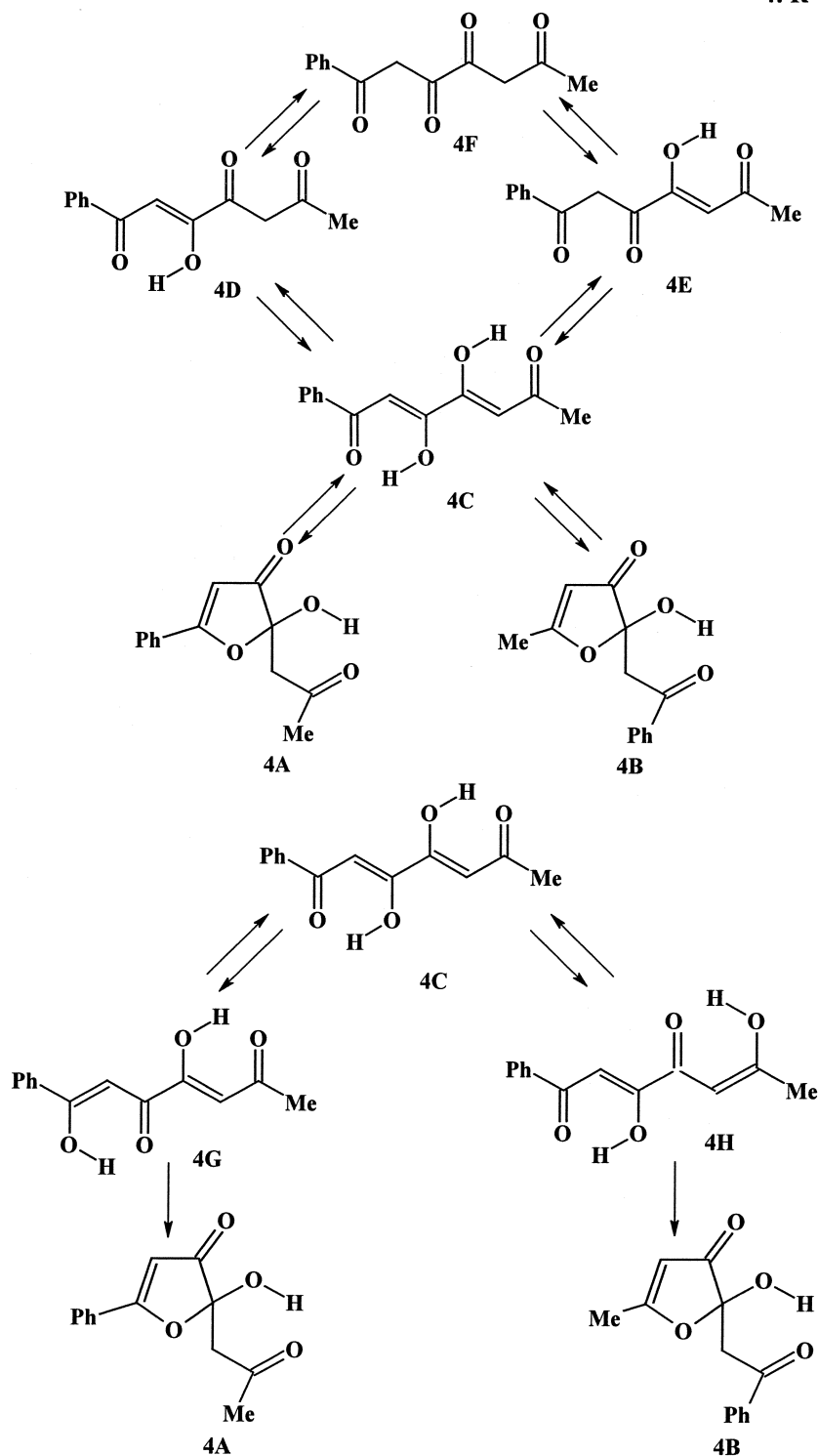
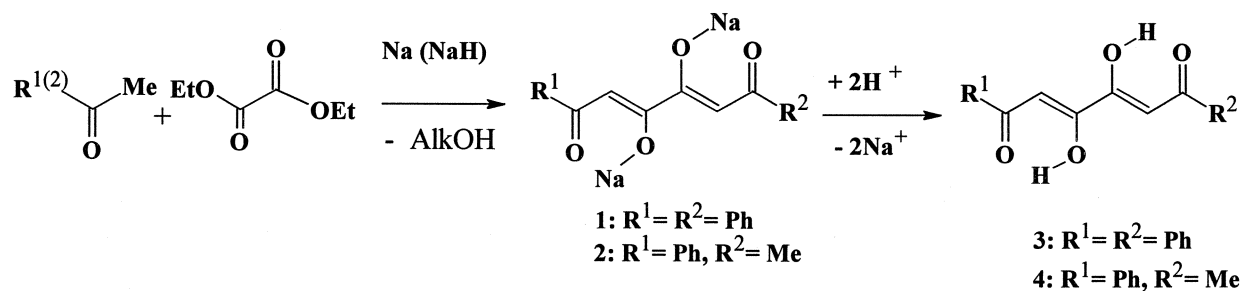
Для синтеза 1,6-ди(R)-замещенных-1,3,4,6-тетракетонов используется конденсация Клайзена метилкетонов с диэтилоксалатом в присутствии таких конденсирующих агентов, как этилат натрия, металлический натрий или гидрид натрия. Имеются сведения о синтезе ТКС с одинаковыми заместителями R в боковой цепи. Известно, что конденсация Клайзена ацетофенонов с эфирами ароилпировиноградных кислот дает возможность синтезировать тетракарбонильные соединения с различными заместителями. Однако этот метод не является препаративным в синтезе несимметричных тетракетонов [1, 2]. Недостатками известных методов синтеза 1,3,4,6-тетракарбонильных соединений являются низкие выходы, образование побочных продуктов, труднодоступность некоторых исходных соединений.

Имеющиеся в литературе сведения о строении 1,3,4,6-тетракарбонильных систем весьма противоречивы, а о наличии таутомерных форм в растворах указывается лишь в нескольких сообщениях [3, 4, 5].

Для изучения строения и свойств перспективных для будущего применения структур нами усовершенствован метод получения 1,3,4,6-тетраоксопроизводных гексана с одинаковыми и различными заместителями R. В настоящем сообщении мы приводим данные о синтезе и особенностях строения динатрий-(2Z,4Z)-1,6-диоксо-1,6-дифенил-2,4-гексадиен-3,4-диолята (1) и динатрий-(2Z,4Z)-1,6-диоксо-1-фенил-2,4-гептадиен-3,4-диолята (2), полученных в результате конденсации ацетофенона, диэтилоксалата и натрия (гидрида натрия) в соотношении 2:1:2 (соединение 1) и трехкомпонентной реакции ацетофенона, ацетона, диэтилоксалата и натрия (гидрида натрия) в соотношении 1:1:1:2 (соединение 2) (см. экспериментальную химическую часть). Подкислением 15 %-ной соляной кислотой динатриевых енолятов (1) и (2) были получены соответственно соединения (3) и (4) (схема). При получении соединения (4) образуется побочный продукт (3), а соответствующий тетракетон с заместителями $R^1=R^2=Me$, к сожалению, выделить не удалось.

Структуры полученных соединений установлены методами ИК и ЯМР ^1H спектроскопии и интерпретируются достаточно убедительно.

Нами впервые установлено, что динатриевое производное (2) существует в виде двух (2Z-, 4Z-) (2В) и (2Z-, 4E-) (2С) изомеров. В спектре соединения (2) обнаружены также дополнительные сигналы минорного динатриевого енолята (1), который, к сожалению, не удается полностью отделить от основного продукта.



Синтез и особенности строения замещенных 3,4-дигидрокси-2,4-алкадиен-1,6-дионов

В спектрах ЯМР ^1H ТКС (3) и (4) нами впервые обсуждаются триадное кольчато-цепное равновесие (формы 4А, 4В и 4С) и тетрадная цепная таутомерия (формы 4С, 4D и 4Е), которые обусловлены влиянием растворителей с различающимися свойствами.

В спектре ЯМР ^1H несимметричного тетракетона – 1-фенил-1,3,4,6-гептантетраона в ДМСО- d_6 ранее было отмечено присутствие двух циклических форм (84 %) в соотношении 6:1 и диенольной линейной формы (16 %) [6, 7].

По нашим данным в спектрах соединения (4), снятых в ДМСО- d_6 и CDCl_3 , присутствует несколько цепных и кольчатых таутомерных форм. Так, в растворе ДМСО преобладает кольчатая оксофурановая прототропная форма (4А) (90 %), присутствуют в незначительных количествах таутомерные формы (4В) (7 %) и (4С) (3 %). Кольчатые таутомеры (4А) и (4В) образуются за счет внутримолекулярной гетероциклизации крайних диенольных форм (4G) и (4H) – производных преобладающего 3,4-диенола (4С). В хлороформе преобладающей является линейная форма (4С) (97 %), наряду с которой появляются впервые отмеченные нами формы (4D) и (4Е), содержание которых составляет соответственно 2 % и 1 %. Присутствие двух последних прототропных форм в спектре является весьма неожиданным, поскольку возможный 1,3,4,6-тетракарбонильный таутомер (4F) нами не обнаружен и существует в абсолютно преобладающей 3,4-диенольной форме (4С). Фиксация моноенолов в виде форм (4Е) и (4D), по-видимому, объясняется возможностью стабилизации последних как моно-(ОН)-интермедиатов в системе тетраоксо соединение – диенол. Различие в составе и содержании отдельных таутомеров напрямую свидетельствует об определяющем влиянии условий съемки спектра ЯМР ^1H (природа растворителя, длительность экспозиции растворов, температура и т.д.). По сравнению с известными сведениями, полученные нами данные являются новыми: зафиксировано иное соотношение форм и высказано предположение об определяющем влиянии условий снятия спектра на качественные и количественные составляющие кольчато-цепных таутомерных равновесий. Детальное исследование структуры ТКС, в частности таутомерных равновесий и кольчато-кольчатых интерконверсий в растворах, может быть использовано в разработке новых перспективных полифункциональных наноматериалов. Перспективность применения ТКС в нанотехнологиях, по нашему мнению, заключается в разработке и создании новых наноматериалов на основе полиядерных и гетероядерных макроциклических координационных соединений переходных металлов с 1,3,4,6-тетракарбонильными лигандами – *металла(II, III)*-аналогов хорошо известных и широко используемых краун-эфиров. Такие координационные наноструктуры и их азотистые производные с уникальной топологией обладают свойствами высокоспиновых молекулярных магнетиков и имеют необычные физические свойства.

Отметим, что 1,6-дизамещенные-3,4-дигидрокси-2,4-гексадиен-1,6-дионы дают характерное ярко-красное окрашивание в цветной пробе на енольный гидроксил с 10 %-ным спиртовым раствором хлорида железа (III), что подтверждает присутствие в растворе енольных форм (3, 4А, 4С, 4D).

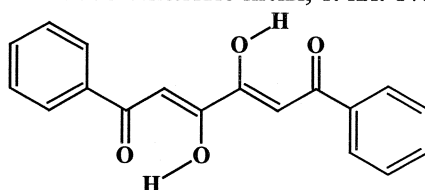
Тетракарбонильные соединения проявляют специфическую реакционную способность в нуклеофильных реакциях. Имеющиеся данные о проявлении биологической активности 1,3,4,6-тетракарбонильных соединений служат основой для продолжения дальнейших исследований в данной области для синтезированных нами соединений. Кроме этого, комплексообразование полученных соединений с солями металлов (II) приводит к получению не менее важных с практической точки зрения координационных соединений.

Экспериментальная химическая часть

ИК-спектры полученных соединений (1) – (4) записаны на спектрофотометре "Инфралюм ФТ-02" в пасте твёрдого вещества в вазелиновом масле и в хлороформе. Спектры ЯМР ^1H соединений (1) – (4) получены на приборах "Bruker DRX-500" (500,13 МГц) и "MERCURYplus-300" (300,05 МГц) в ДМСО- d_6 и CDCl_3 , внутренний стандарт – ТМС. Протекание реакций контролируют, а индивидуальность полученных веществ подтверждают методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в системе бензол-эфир-ацетон, 10:9:1, хроматограммы проявляют парами иода. Исходные реактивы перед использованием очищают перегонкой.

Синтез динатрий-(2Z,4Z)-1,6-диоксо-1,6-дифенил-2,4-гексадиен-3,4-диолята (1). К смеси 5,8 мл (50 ммоль) ацетофенона, 3,4 мл (25 ммоль) диэтилоксалата и 70–100 мл толуола добавля-

осадок отфильтровывают, промывают водой, высушенное вещество перекристаллизовывают из этилацетата, вещество представляет собой желтые иглы, т. пл. 173–175 °С, выход 20 %.



ИК-спектр, ν , cm^{-1} (CHCl_3): 3129 (ОН) вал.кол. (слаб.), 3027 (СН, Аг) вал. кол., 3014 (СН, Аг) вал. кол., 1714 (C=O), 1600 (C=O), 1565 уш. (C=C), 1492 (C=C, Аг), 1452 (C=C, Аг), 1251 δ плоские (C–ОН), 1183 δ плоские (СН, Аг), 1110 δ плоские (СН, Аг), 1091, 1071 δ плоские (СН, Аг), 1049 (C–O), 767 δ неплоские (СН, Аг), 725, 583, 439 δ скелет. (C–C).

Синтез (2Z,4Z)-3,4-дигидрокси-1-фенил-2,4-гептадиен-1,6-диона (4). Метод А. Растворяют енолят (2) в минимальном количестве воды и подкисляют 15 %-ной соляной кислотой, выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, высушенное вещество перекристаллизовывают из этилацетата и петролейного эфира (10:1). Метод Б. Растворяют енолят (2) в минимальном количестве воды и подкисляют 15 %-ной соляной кислотой, органикорастворимую фракцию экстрагируют этилацетатом, высушенное вещество перекристаллизовывают из этилацетата и петролейного эфира (10:1), вещество представляет собой желтые пластинки, т. пл. 89–90 °С, выход 20 %.

ИК-спектр, ν , cm^{-1} (CHCl_3): 3013, 1715, 1680 ($\text{C}^{4(6)}\text{O}$ хелат), 1573–1600 ($\text{C}^{1(3)}\text{O}$ хелат), 1491, 1451, 1415, 1363, 1304, 1260, 1234, 1201, 1175, 1095, 1075, 1057, 1025, 922, 784, 722 (см. рис. 2). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (DMSO-d_6): 2,21 с (3H, CH_3 , форма 4A, 90%), 2,11 с (3H, CH_3 форма 4B, 7%), 2,35 с (3H, CH_3 , форма 4C, 3%), 3,07 два д. (2H, CH_2 , форма 4A), 3,79 два д. (2H, CH_2 , форма 4B), 6,42 с (1H, CH , форма 4A), 6,58 (1H, CH , форма 4B), 7,17 (1H, CH , форма 4C), (7,54–7,71 м (15H, $3\text{C}_6\text{H}_5$, 2A + 2B + 2C), 7,86–8,02 м (10H, $2\text{C}_6\text{H}_5$, 2A + 2B + 2C) (см. рис. 3). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (CDCl_3): 2,26 с (3H, CH_3 , форма 4C, 97%), 2,31 с (3H, CH_3 , форма 4D, 2%), 2,47 с (3H, CH_3 , форма 4E, 1%), 6,40 с (1H, CH , форма 4C), 7,04 с (1H, CH , форма 4A), 3,97 с (1H, CH , форма 4D), 4,43 с (1H, CH , форма 4E), 7,45–7,60 м (15H, $3\text{C}_6\text{H}_5$, 2C + 2D + 2E), 7,98–8,03 м (10H, $2\text{C}_6\text{H}_5$, 2C + 2D + 2E), 14,74 с (1H, ОН), 15,48 с (1H, ОН).

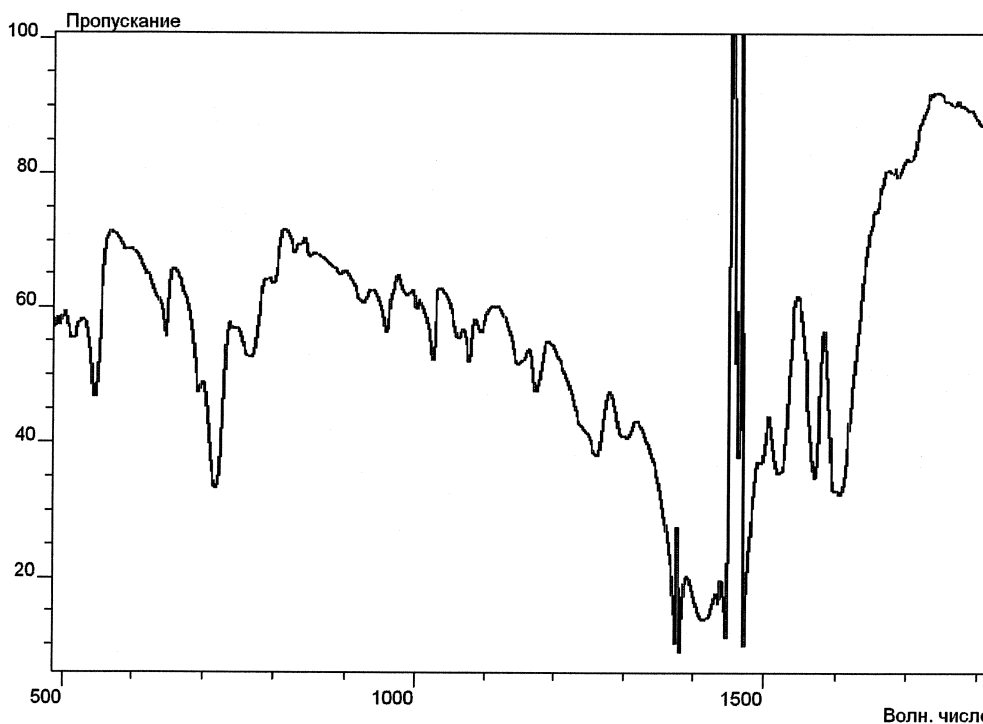


Рис. 1. ИК-спектр соединения (1) в пасте твердого вещества в масле, записанный на спектрометре «Инфралюм ФТ-9»

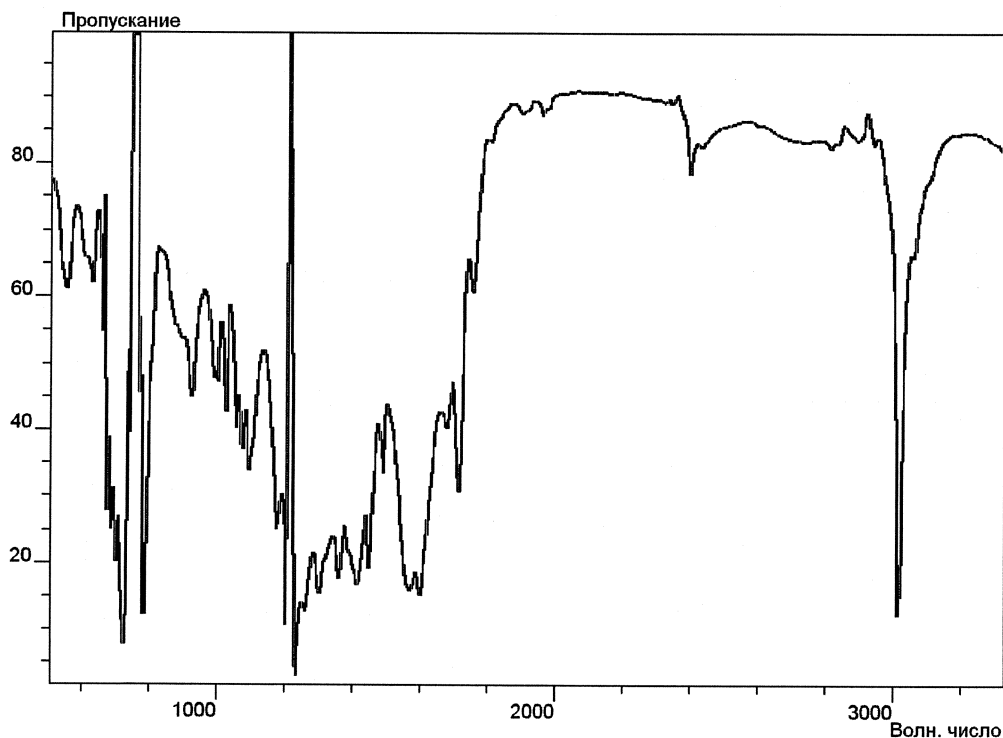


Рис. 2. ИК-спектр соединения (4) в растворе хлороформа, записанный на спектрометре «Инфралюм ФТ-9»

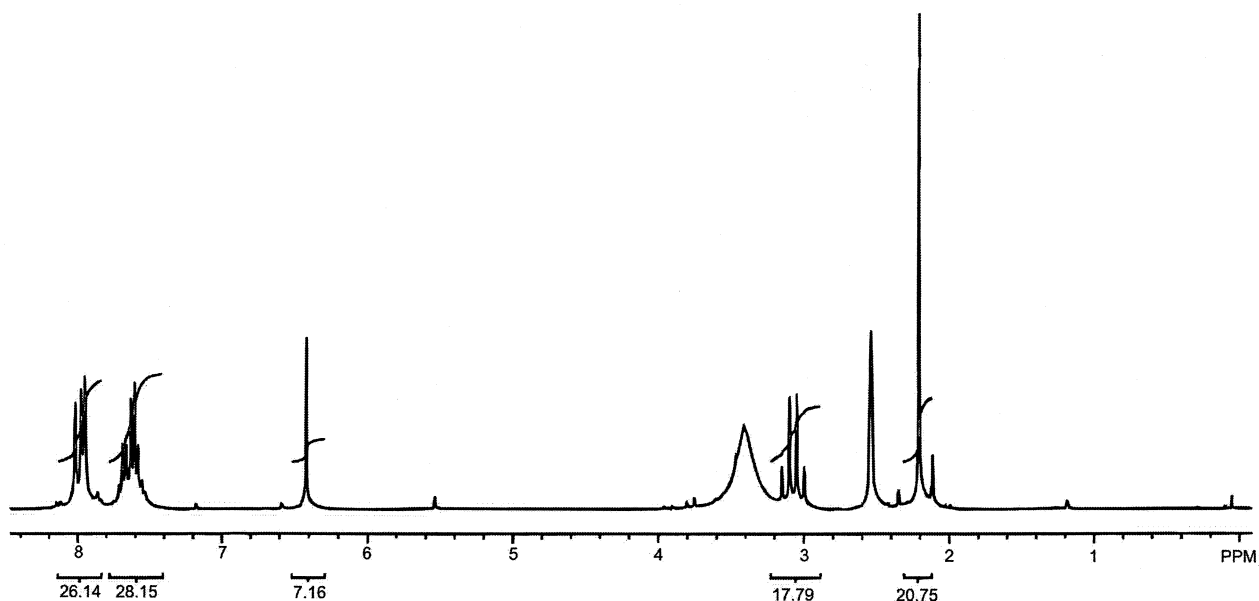


Рис. 3. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., ДМСО/ ТМС) соединения (4)

Заключение

Таким образом, конденсацией Клайзена метилкетонов с диэтилоксалатом в присутствии оснований нами получены динатрий-1,6-диоксо-2,4-алкадиен-3,4-диоляты и 3,4-дигидрокси-2,4-алкадиен-1,6-дионы, изучены особенности строения и исследованы цепные и кольчато-цепные таутомерные равновесия в растворах этих соединений.

Работа выполнена в рамках проекта № 1.3.09 "Синтез и исследование свойств высокоспиновых фрустрированных молекулярных магнетиков" Федерального агентства по образованию РФ на 2009–2010 гг.

Литература

1. The mass spectra of some aromatic polyketones / M Lacan, H. Dzanik, M. Vukicevic., D. Stefanovic // *Org. Mass Spectrometry*. – 1975. – Vol. 10. – P. 899–904.
2. Schmitt, J. Oxalester-Kondensationen I. Die fortgesetzte kondensation des oxalester mit zwei verschiedenen Ketonen / J. Schmitt // *Liebigs Annalen der Chemie*. – Bd 569. – S. 17–24.
3. Jančulev, J. Über eine Synthese von 1,6-di-(2-fluorenyl) 1,3,4,6-hexantetron / J. Jančulev // *Croat. Chena. Acta*. – 1959. – Vol. 31. – № 1. – S. 127–129.
4. Infrared spectra of 1,6-diphenyl-1,3,4,6-hexanetetrone and its partly deuterated analog / J. Janev, B. Soptrajanov, L. Jovevska, J. Janculev // *Glas. Hem. Techol. Makedonija*. – 1976. – Vol. 3. – № 1–4. – P. 25–31.
5. Молекулярный дизайн таутомерных интерконверсий гетероциклов / К.Н. Зеленин, В.В. Алексеев, К. Пихлайя, В.В. Овчаренко // *Изв. Акад. Наук. Сер. хим.* – 2002. – № 2. – С. 197–212.
6. Kovac, S. Synthese und einige Reaktionen des 1,6-Bis(p-hydroxyphenyl)-1,3,4,6-hexantetrone / S. Kovac, V. Rapic, M. Lacan // *Liebigs Ann. Chem.* – 1984. – S. 1755–1758.
7. Poje, M. 3(2H)Furanone derivatives. Ring-chain tautomerism in the 1,3,4,6-tetraketone series / M. Poje, K. Balenovic // *J. Heterocycl. Chem.* – 1979. – Vol. 16. – №3. – P. 417–420.

Поступила в редакцию 20 мая 2009 г.

SYNTHESIS, CHAIN TAUTOMERISM AND RING-CHAIN INTERCONVERSIONS OF SUBSTITUTED 3,4-DIHYDROXY-2,4-ALKADIENE-1,6-DIONES

Disodium 1,6-dioxoalka-2,4-dien-3,4-diolates are synthesized by the Claisen reaction of methyl ketones with diethyl oxalate in presence of sodium or sodium hydride. Acid addition to disodium 1,6-dioxoalka-2,4-dien-3,4-diolates leads to 3,4-dihydroxyhexaalka-2,4-diene-1,6-diones (1,3,4,6-tetracarbonyl compounds (TCC)). Chain and ring-chain tautomeric equilibria in solutions of 1,3,4,6-tetracarbonyl compounds are investigated. Structure peculiarities of prepared compounds examined by IR and NMR ^1H spectra are discussed.

Keywords: Claisen reaction, 1,3,4,6-tetracarbonyl compounds, chain tautomerism, ring-chain interconversions.

Kirillova Elena Alexandrovna – Postgraduate Student of Chemistry Subdepartment, Chemistry and Biology Department, Orenburg State University.

Кириллова Елена Александровна – аспирант кафедры химии, химико-биологический факультет, Оренбургский государственный университет.

Kozminykh Vladislav Olegovitch – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Chemistry Subdepartment, Chemistry and Biology Department, Orenburg State University.

Козьминых Владислав Олегович – доктор химических наук, профессор, кафедра химии, химико-биологический факультет, Оренбургский государственный университет.

e-mail: kvoncstu@yahoo.co

Аналитическая химия

УДК 543.422.3 – 546.289

СТЕХИОМЕТРИЯ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ГЕРМАНИЯ С САЛИЦИЛФЛУОРОНОМ В СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ

Э.И. Руденко, В.В. Рогулин, С.А. Чернова, М.Ю. Белканова

Спектрофотометрическими методами установлены стехиометрические коэффициенты салицилфлуороната германия по реагенту и металлу в зависимости от концентрации соляной кислоты в отсутствие стабилизаторов и без разделения. Установлено, что в водных растворах, содержащих 3,8 % этанола, в системе образуются молекулярные хелаты (аддукты) германия с салицилфлуороном. Стехиометрические коэффициенты по реагенту изменяются от 4–5 (1,0 М НСl) до 3–4 (рН 1,6), а степень ассоциации хелатов – от 1,8 до 1,4 соответственно. Присоединение дополнительных молекул реагента к стехиометрическому хелату состава 1:2 происходит во внешней координационной сфере ввиду нейтрального характера хелата. Поэтому соединения со стехиометрическими коэффициентами по реагенту больше двух являются молекулярными хелатами (аддуктами).

Ключевые слова: германий, салицилфлуорон, комплексообразование, стехиометрия.

Введение

Триоксифлуороны (ТОФ), к которым относится салицилфлуорон, – реагенты для фотометрического определения микроколичеств германия. Комплексообразование проводят в среде минеральных кислот (чаще всего 0,5–1,5 М НСl) в присутствии достаточного количества этанола, в котором хорошо растворяется хелатообразующий реагент, а для стабилизации растворов хелата вводят, как правило, желатин или синтетические ПАВ. Стехиометрия комплексообразования до сих пор изучена недостаточно. В работе [1] отмечается, что при всех концентрациях протонов происходит образование комплекса одного состава с соотношением металл : реагент (M:R), равным 1:2, в котором координирующей формой является двухзарядный катион $\text{Ge}(\text{OH})_2^{2+}$, а координируемой формой – однозарядный анион реагента. Однако, в работе [2], посвященной фотометрическому определению германия с салицилфлуороном или фенилфлуороном, комбинируемому с предварительным отделением нестабилизированного хелата от реагента флотационной экстракцией или центрифугированием, аналитической формой служит комплексное соединение типа аддукта с соотношением металл – реагент, равным 1:4.

Целью данной работы является изучение значений стехиометрических коэффициентов хелата по реагенту и германию в зависимости от концентрации соляной кислоты в отсутствие стабилизаторов и без разделения.

Экспериментальная часть

Стандартный раствор германия с концентрацией 0,91 г/л готовили из тетрахлорида германия растворением в воде при нагревании с добавлением соляной кислоты. Концентрацию приготовленного раствора проверяли методом плазменно-эмиссионной спектрометрии.

Раствор салицилфлуорона 0,2 %: навеску 0,05 г препарата «ч. д. а.» вносили в мерную колбу на 25 мл, растворяли в 1 мл 6 М НСl и доводили до метки этанолом.

Рабочие растворы германия и реагента готовили разбавлением исходных растворов водой или этанолом соответственно в день эксперимента.

Методика: к рабочему раствору германия последовательно при перемешивании добавляли рассчитанные объёмы 4 М НСl и раствора реагента и доводили объём водой до 25 мл в мерной колбе. Через 30–40 мин измеряли оптическую плотность при аналитической длине волны относительно раствора реагента на спектрофотометре СФ-26. Значения рН приготовленных растворов в интервале 1,0–1,6 создавали с использованием рН-милливольтметра рН-121.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены кривые зависимости оптической плотности растворов реагента и хелата германия от концентрации реагента. Концентрации германия и этанола поддерживали постоянными, а кислотность среды для разных кривых варьировали в интервале от 1,0 М НСl до рН=1,6. В использованных условиях, т. е. при $C_{\text{Et}}=3,8\%$, растворы реагента кинетически устойчивы в течение не менее 1,5 ч, и зависимость их оптической плотности (A_R) от концентрации реагента в интервале $(0,4-2,5) \cdot 10^{-4}$ М имеет линейный характер. Для растворов хелата при использовании достаточно высоких концентраций реагента $(1-2) \cdot 10^{-4}$ М оптическая плотность (ΔA) стабилизируется в течение 10–15 мин и далее остаётся постоянной в течение 60 мин, а при низких концентрациях реагента время развития окраски увеличивается до 30–40 мин.

Реакция комплексообразования протекает с выделением протонов, поэтому с увеличением

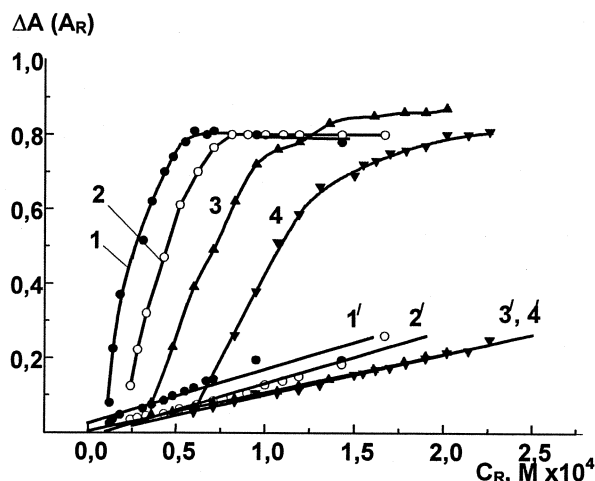


Рис. 1. Зависимость оптической плотности водных растворов хелата германия (1, 2, 3 и 4) и реагента (1', 2', 3' и 4') от концентрации реагента: $C_{\text{Ge}}=9,6 \cdot 10^{-6}$ М, $C_{\text{Et}}=3,8\%$, $\lambda=510$ нм, $b=1$ см; 1 – рН=1,6; 2 – рН=1,0; 3 – $C_{\text{НСl}}=0,32$ М; 4 – $C_{\text{НСl}}=1,0$ М

кислотности среды кривые «насыщения» смещаются в сторону более высоких концентраций реагента. Так, при использовании 1,0 М и 0,32 М НСl для достижения максимальных значений аналитического сигнала требуется приблизительно 15- и 12-кратный избыток реагента по отношению к германию, а при использовании рН=1,4 – только 5-кратный. Как следует из данных, представленных в таблице, при варьировании кислотности изменяются оптические свойства хелатов (λ_{max} и полуширина полос поглощения $\Delta\lambda_{1/2}$), что предполагает изменение стехиометрии комплексообразования.

Оптические свойства хелатов и результаты расчётов стехиометрического коэффициента по реагенту (b) методом сдвига равновесия

Кислотность	λ_{max} , нм	$\Delta\lambda_{1/2}$, нм, *	$\epsilon_{\text{max}} \times 10^{-4}$	$b \pm \Delta b$ (n)
1,0 М НСl	520–522	62–77	8,4	$4,72 \pm 0,12$ (16)
0,32 М НСl	520–523	60–72	8,8	$4,27 \pm 0,12$ (10)
рН=1,0	510–518	52–62	8,3	$3,74 \pm 0,27$ (5)
рН=1,4	510–516	50–55	8,3	$3,42 \pm 0,15$ (8)
рН=1,6	510	—	8,3	$3,33 \pm 0,17$ (6)

* В зависимости от концентраций реагента и германия.

Экспериментальные данные обработали методами сдвига равновесия и относительного выхода. Результаты расчёта стехиометрического коэффициента хелата по реагенту методом сдвига равновесия свидетельствуют о том, что величина его уменьшается с уменьшением кислотности в связи с существенными изменениями концентраций реагента. В методе относительного выхода (рис. 2) были получены значения стехиометрического коэффициента для реагента при использовании 1 М НСl, равные 4,5, а при использовании рН=1,4 и рН=1,6, равные 4,0. Комплексообразование в выбранных условиях является одноступенчатым процессом. Метод относительного выхода позволяет судить об абсолютных значениях стехиометрических коэффициентов, поскольку в отличие от метода сдвига равновесия, не имеет ограничений, связанных с прочностью комплекса и значением стехиометрического коэффициента комплекса по металлу. Однако метод относительного выхода является графическим, и определение максимума на кривых зависит от точности их построения.

Метод относительного выхода позволяет определить степень ассоциации салицилфлуоронов германия. Сравнение кривых 5 и 6 на рис. 2 показывает, что степень ассоциации увеличивается синбатно с кислотностью среды. Так, при рН=1,4 функция имеет линейный характер в широком интервале

концентраций германия, и небольшие нарушения линейности наблюдаются в области низких концентраций германия $(0,12-0,24) \cdot 10^{-5}$ М, т. е. при большом избытке реагента. В то же время при использовании 0,32 М НСl функция имеет нелинейный характер во всём изученном интервале концентраций германия.

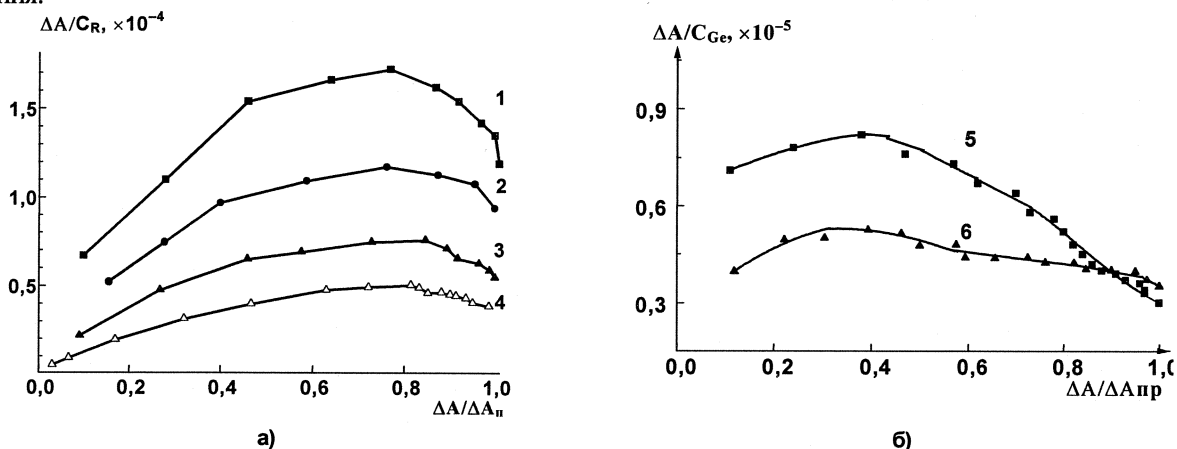


Рис. 2. Зависимость относительного выхода хелата германия $\Delta A/C_R$ при $C_{Ge}=9,6 \cdot 10^{-6}$ М (а) и $\Delta A/C_{Ge}$ (б) от соотношения $\Delta A/\Delta A_{пр}$:
 1 – рН=1,6; 2 – рН=1,0; 3 – $C_{HCl}=0,32$ М; 4 – $C_{HCl}=1,0$ М; 5 – рН=1,4, $C_R=3,6 \cdot 10^{-5}$ М; 6 – $C_{HCl}=0,32$ М, $C_R=7,1 \cdot 10^{-5}$ М

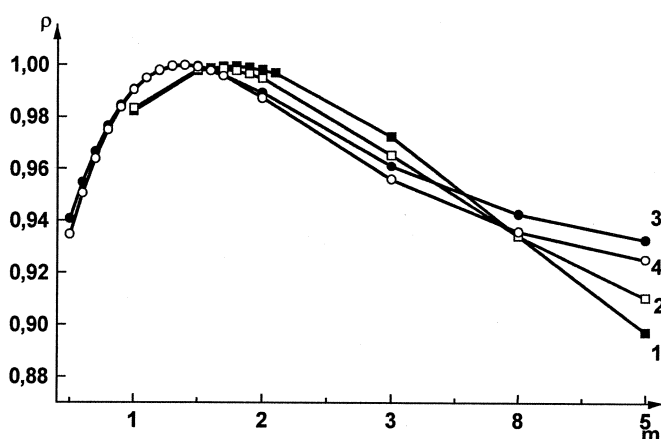


Рис. 3. Зависимость коэффициента линейной корреляции (ρ) от стехиометрического коэффициента хелата по германию (m) в методе Асмуса:
 1 – $C_{HCl}=1,0$ М; 2 – $C_{HCl}=0,32$ М; 3 – рН=1,0; 4 – рН=1,4

Для получения дополнительной информации об ассоциации хелатов был использован метод прямой линии (метод Асмуса). Изучали зависимость $1/V_M^m$ от обратного значения модуля оптической плотности (V_M – объём раствора германия, добавляемый к постоянному объёму раствора реагента, m – стехиометрический коэффициент по германию). Задавали различные значения m и получали набор кривых. Величину m выбирали таким образом, чтобы она соответствовала наибольшему значению коэффициента корреляции (ρ). Метод Асмуса в классическом варианте не используется для определения состава полиядерных комплексных соединений, однако Клаузен и Лангмюр [3] использовали этот метод для анализа полиядерного комплекса типа M_mR_n . Как следует из рис. 3, величины стехиометрического коэффициента хелата по германию (m) больше единицы и зависят от кислотности: при использовании рН=1,0 и 1,4 величина m близка к 1,4, а при использовании $C_{HCl}=1,0$ и 0,32 М – к 1,8. Таким образом, в достаточно кислых средах происходит образование димера, а с уменьшением кислотности увеличивается доля мономера по сравнению с димером.

Для получения информации о соотношении стехиометрических коэффициентов в составе хелатов использовали метод изомолярных серий. Эксперимент проводили при значениях рН=1,4 и 1,6, так как в этих условиях достигаются наибольшие величины условных констант устойчивости хелатов. В обеих изомолярных сериях получили соотношения стехиометрических коэффициентов $m:n$, близкое к трём.

Заключение

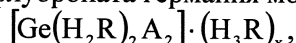
В растворах соляной кислоты, где единственным стабилизатором является этанол, вводимый в небольшом количестве, комплексообразование германия с салицилфлуороном имеет непростой характер. С уменьшением кислотности в выбранном интервале вырастает устойчивость образующихся хелатов, а стехиометрические коэффициенты по реагенту изменяются от 4–5 (1,0 М НСl) до 3–4 (рН=1,6). Присоединение дополнительных молекул реагента к стехиометрическому

Для получения дополнительной информации об ассоциации хелатов был использован метод прямой линии (метод Асмуса). Изучали зависимость $1/V_M^m$ от обратного значения модуля оптической плотности (V_M – объём раствора германия, добавляемый к постоянному объёму раствора реагента, m – стехиометрический коэффициент по германию). Задавали различные значения m и получали набор кривых. Величину m выбирали таким образом, чтобы она соответствовала наибольшему значению коэффициента корреляции (ρ). Метод Асмуса в классическом варианте не используется для определения состава полиядерных комплексных соединений, однако Клаузен и Лангмюр [3] использовали этот метод для анализа полиядерного комплекса типа M_mR_n . Как следует из рис. 3, величины стехиометрического коэффициента хелата по германию (m) больше единицы и зависят от кислотности: при использовании рН=1,0 и 1,4 величина m близка к 1,4, а при использовании $C_{HCl}=1,0$ и 0,32 М – к 1,8. Таким образом, в достаточно кислых средах происходит образование димера, а с уменьшением кислотности увеличивается доля мономера по сравнению с димером.

хелату состава 1:2 происходит во внешней координационной сфере благодаря тому, что этот хелат является нейтральным. Поэтому соединения, имеющие стехиометрические коэффициенты по реагенту больше двух, являются молекулярными хелатами (аддуктами), и связи между частицами реагента во внутренней и внешней сферах (Н-связи) осуществляются по свободным ОН-группам.

Состояние германия, как известно [4], зависит от кислотности среды, и в 0,1–4,0 М НСl существуют катионные гидроксокомплексы и гидроксохлорокомплексы. Присутствие во внутренней координационной сфере германия ОН-ионов или хлорид-ионов создаёт возможность ассоциации хелатов, так как данные группы легко выступают в роли мостиков, способствуя образованию полиядерных хелатов.

Обобщенную формулу салицилфлуороната германия можно выразить следующим образом:



где соединение в квадратных скобках является стехиометрическим нейтральным хелатом, в котором H_2R – однозарядная анионная форма координируемого реагента, А – гидроксидный или хлоридный ион; x – число молекул реагента во внешней координационной сфере, которое зависит от кислотности среды и составляет от 4–5 (1,0 М НСl) до 3–4 (рН 1,6), а степень ассоциации хелатов – от 1,8 до 1,4 соответственно.

По сравнению с комплексообразованием фенилфлуороната германия в смешанных растворителях [5], комплексообразование салицилфлуороната германия в среде соляной кислоты, как и следовало ожидать, имеет более сложный характер.

Литература

1. Назаренко, В.А. Триоксифлуороны / В.А. Назаренко, В.П. Антонович. – М.: Наука, 1973. – 182 с.
2. Балыкин, В.П. Особенности комплексообразования в системах германий (IV) – триоксифлуорон – органический растворитель / В.П. Балыкин, Э.И. Руденко, Л.О. Иванова, В.В. Рогулин // Вестник Челябинского университета. Серия «Химия». – 1996. – № 12 – С. 3–13.
3. Булатов, М.И. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа / М.И. Булатов, И.П. Калинин. – Л.: Химия, 1986. – 432 с.
4. Назаренко, В.А. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах / В.А. Назаренко, В.П. Антонович, Е.М. Невская. – М.: Атомиздат, 1979. – 113 с.
5. Руденко, Э.И. Стехиометрия и свойства фенилфлуороната германия в смешанных растворителях / Э.И. Руденко, М.Ю. Белканова, Н.В. Набокова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». – 2008. – Вып.11. – № 22(122). – С. 99–103.

Поступила в редакцию 21 января 2009 г.

STOICHIOMETRY OF COMPLEXING OF GERMANIUM WITH SALICYLFLUORONE IN HYDROCHLORIC ACID MEDIA

By spectrophotometry methods the stoichiometric coefficients have been found for the reagent and the metal in germanium salicylfluoronate depending on hydrochloric acid concentration, in absence of a stabilizer and without separation. It has been shown that in water media containing 3,8 per cent of ethanol in absence of a stabilizer, molecular chelates (addition compounds) of germanium with salicylfluorone are formed in the system. The stoichiometric coefficients for the reagent change from 4–5 (1,0 М НСl) to 3–4 (рН 1,6), while chelates association degree varies from 1,8 to 1,4 correspondingly. Joining of additional reagent molecules to the stoichiometric chelate (1:2 compound) occurs in the second coordination sphere due to the neutral nature of chelate. Thus, compounds with stoichiometric coefficients for the reagent more than 2 are molecular chelates (addition compounds).

Keywords: germanium, salicylfluorone, complexing, stoichiometry.

Аналитическая химия

Rudenko Eleonora Iosifovna – Cand. Sc. (Chemistry), Associate Professor, Analytical and Physical Chemistry Subdepartment, Chelyabinsk State University.

Руденко Элеонора Иосифовна – кандидат химических наук, доцент, кафедра «Аналитическая и физическая химия», Челябинский государственный университет.

Rogulin Viktor Vladimirovich – Assistant Professor, Analytical and Physical Chemistry Subdepartment, Chelyabinsk State University.

Роголин Виктор Владимирович – ст. преподаватель, кафедра «Аналитическая и физическая химия», Челябинский государственный университет.

e-mail: vvr@zinc.ru

Chernova Svetlana Alexandrovna – Laboratory Assistant, Analytical and Physical Chemistry Subdepartment, Chelyabinsk State University.

Чернова Светлана Александровна – лаборант, кафедра «Аналитическая и физическая химия», Челябинский государственный университет.

Belkanova Marina Yur'evna – Cand. Sc. (Chemistry), Associate Professor, Analytical Chemistry Subdepartment, South Ural State University.

Белканова Марина Юрьевна – кандидат химических наук, доцент, кафедра «Аналитическая химия», Южно-Уральский государственный университет.

e-mail: marinabelkanova@mail.ru

БИОСТОЙКОСТЬ ОТРАБОТАННЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИХ РЕАГЕНТОВ БУРОВЫХ РАСТВОРОВ

В.Б. Барахнина, Г.Г. Ягафарова, Д.Д. Хисматуллина

В результате исследования биодеструкции наиболее распространенных целлюлозосодержащих буровых реагентов (ЦБР) выявлена значительная биостойкость стабилизаторов бурового раствора на основе целлюлозы, лигнина и полианионной целлюлозы. Проведенная оценка фитотоксичности дериватов ЦБР показала, что угнетающее влияние полимеров уменьшается по мере их биодеградации, а накапливаемые продукты нефитотоксичны.

Ключевые слова: буровые отходы, полимерные буровые реагенты, целлюлоза, карбоксиметилцеллюлоза, карбоксиметилгидроксицеллюлоза, гидроксиэтилцеллюлоза, биодеструкция.

На современном этапе развития нефтегазодобычи процесс промывки скважины характеризуется наибольшим разнообразием и количеством используемых буровых реагентов (БР) и образующихся буровых отходов (БО). В среднем при строительстве скважины глубиной 4500...5200 м образуется до 6...8 тыс. м³ отходов [1]. Контакт БО с плодородным слоем почвы разрушает его вплоть до полной потери урожайности, а частичное восстановление продуктивной способности наблюдается не ранее, чем через 3–6 лет с момента поражения. Особенно опасно попадание БР и БО в морскую воду как при регламентной работе передвижной буровой установки, так и в случае аварии. Морской бентос угнетается при содержании 0,5 г/л выбуренного шлама в воде, а концентрация 0,8–1,25 г/л для него предельно опасна [1, 2, 3].

В настоящее время в качестве стабилизаторов буровых растворов применяют целлюлозосодержащие буровые реагенты (ЦБР) на основе:

- целлюлозы (ПАЦ-В, ПАЦ-Н, Varofibre, Pac LV, Pac LH);
- карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ-Selpol-SL, КМЦ-Selpol-RX, КМЦ-Финфикс, КМЦ-Финфикс, КМЦ-9В, КМЦ-ТС, Камцелл, Полицелл СК-Н, Полицелл КМЦ-ТС);
- карбоксиметилгидроксицеллюлозы (КМОЭЦ-1, КМОЭЦ-2);
- гидроксиэтилцеллюлозы (GEC-HV, GEC-LV).

ЦБР оказывают раздражающее действие на кожный покров человека, могут вызвать аллергическую реакцию. При вдыхании этих порошкообразных смесей может произойти раздражение слизистой оболочки дыхательных путей. Поэтому работу с ЦБР проводят в спецодежде с использованием средств индивидуальной защиты. Способность ЦБР к биоразложению в окружающей среде и действие на растительные объекты в настоящее время практически не изучены.

Целью данной работы явилось изучение биостойкости БР (Камцелл, Varofibre, Полицелл СК-Н, Pac LV, GEC-HV), принадлежащих к разным классам ЦБР, и фитотоксичности продуктов их биоразложения. Характеристика ЦБР представлена в табл. 1.

В качестве микроорганизмов-деструкторов использовали ассоциацию аборигенных нефтеокисляющих микроорганизмов (АНМ), выделенную из образцов нефтезагрязненной почвы ЛПДС Самара (п. Просвет) магистрального нефтепровода Дружба-1. Состав консорциума включал бактерии *Bacillus* sp., *Pseudomonas* sp., *Nitrosomonas* sp., *Nitrobacter* sp., *Arthrobacter* sp., причем последние доминировали, и их количество составляло 10⁷ кл/г а. с. п. Кроме бактерий в АНМ входили микромицеты (*Penicillium* sp., *Fusarium* sp.) и почвенные водоросли *Cyanophyta*. АНМ активно росла в жидкой минеральной среде с гексадеканом, дизельным топливом, мазутом и нефтью 1 мас. %, используя их в качестве источника углерода и энергии.

Исследования проводили в жидкой стерильной минеральной среде Маккланга следующего состава, г/л: NaNO₃ – 2,0; KH₂PO₄ – 1,0; MnSO₄ – 0,013; MgSO₄·7H₂O – 0,5; ZnSO₄ – 0,013;

Экологическая химия

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ – 0,001. В качестве единственного источника углерода и энергии в качалочные колбы на 250 мл вносили 1 мас. % БРЦ. Инокуляцию АНМ проводили из расчета 3 об. %. Для биологической стимуляции роста микроорганизмов и в качестве фактора роста использовали дрожжевой автолизат в количестве 0,01 г/л. Культивирование проводили на термостатной качалке при температуре 30 °С и частоте вращения 100 мин⁻¹ в течение 7-и суток.

Таблица 1

Характеристика ЦБР

Буровой реагент	Химический состав	Производитель	Назначение
Камцелл	натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ)	ОАО «Карбокам», Россия	понижение фильтрации БР
Varofibre	пульверизованная целлюлоза-лигнин	Фирма «Varoid Limited», Великобритания	экранирование
Полицелл СК-Н	карбоксиметилгидроксицеллюлоза (КМОЭЦ)	ЗАО «Полицелл», Россия	стабилизация пресных и минерализованных БР, понижение фильтрации тампонажных цементов
Рас LV	полианионная целлюлоза	ОАО «Буровые материалы», Россия	понижение фильтрации БР
ГЕС-НВ	гидроксиэтилцеллюлоза (ГЭЦ)		снижение фильтрационных свойств при одновременной стабилизации реологических показателей безглинистых БР, промывочных жидкостей и тампонажных цементов; ограничение водопритоков и повышение нефтеотдачи пластов

О биодеструкции ЦБР косвенно судили по изменению перманганатной окисляемости культуральной жидкости [4], снижению вязкости, приросту гетеротрофных микроорганизмов [5, 6, 7], изменению pH [4].

Начальную и конечную перманганатную окисляемость культуральной жидкости определяли титрометрическим методом в Аналитическом Центре МУП «Нефтекамскводоканал» (аттестат аккредитации РОСС RU 0001.5122). Отбор проб осуществляли в соответствии с ГОСТ Р 51592-2000. Условия выполнения измерений по ПНДФ 14.1:2:4.154-99: температура воздуха – 20±5 °С; относительная влажность воздуха – не более 80 %; частота переменного тока – 50±1 Гц; напряжение электросети – 220±22 В. Результаты представлены на рис. 1.

Как видно из рис. 1, наибольшее снижение показателя перманганатной окисляемости отмечено в опыте с Камцелл, ГЕС-НВ и Полицелл СК-Н.

Для измерения условной вязкости использовали стандартный полевой вискозиметр (СПВ-5). Результаты исследований представлены на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что значительное снижение вязкости (более 90 %) произошло в опытах с Камцелл и ГЕС-НВ. В контрольных колбах изменения условной вязкости не отмечалось.

Динамика роста гетеротрофных микроорганизмов в жидкой минеральной среде с ЦБР 1 мас. % представлена на рис. 3.

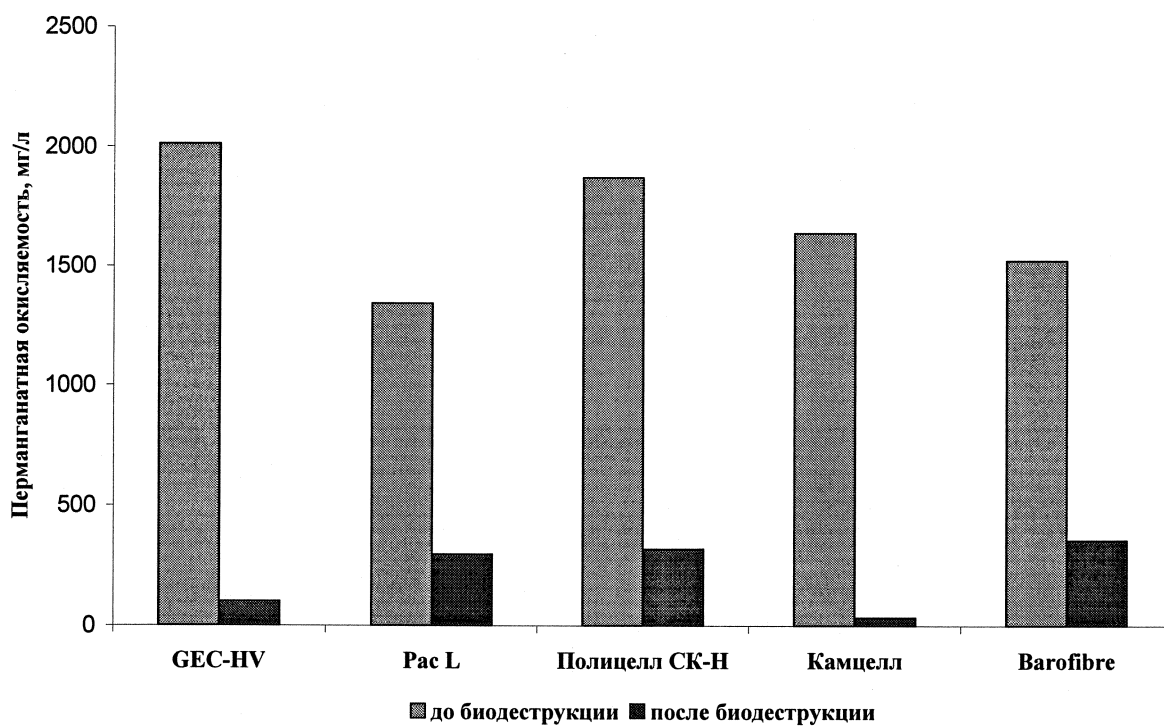


Рис. 1. Перманганатная окисляемость в опытных колбах с ЦБР через 7 суток культивирования

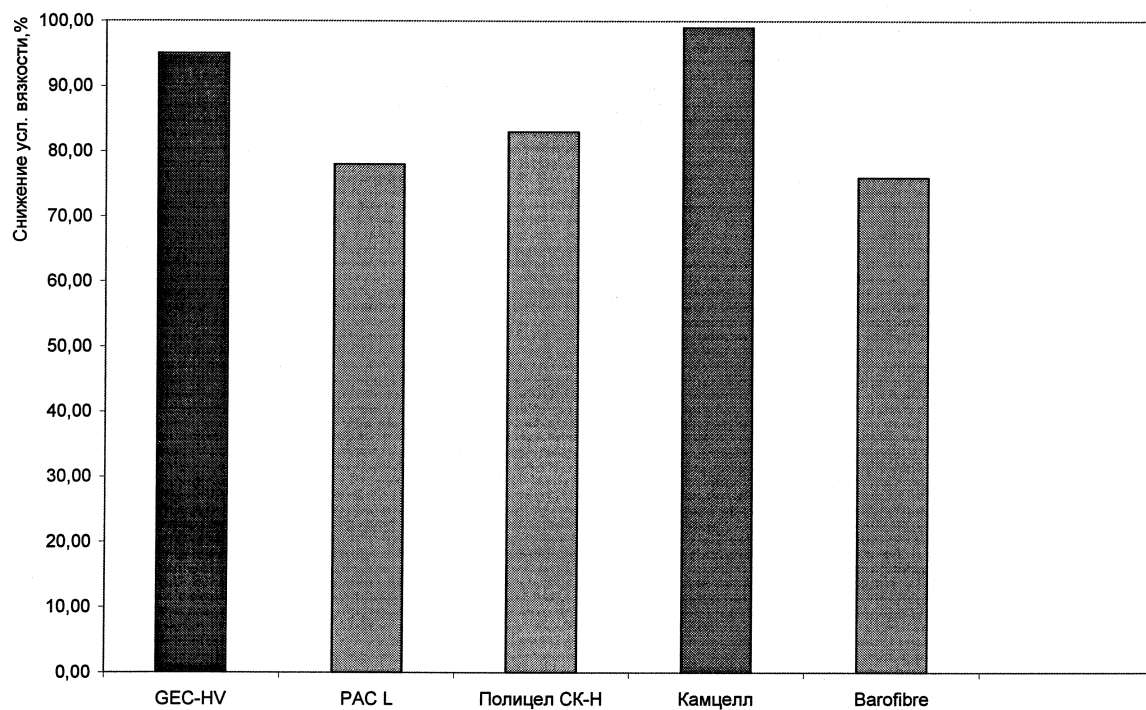


Рис. 2. Уменьшение условной вязкости в опытных колбах с ЦБР 1 мес. %

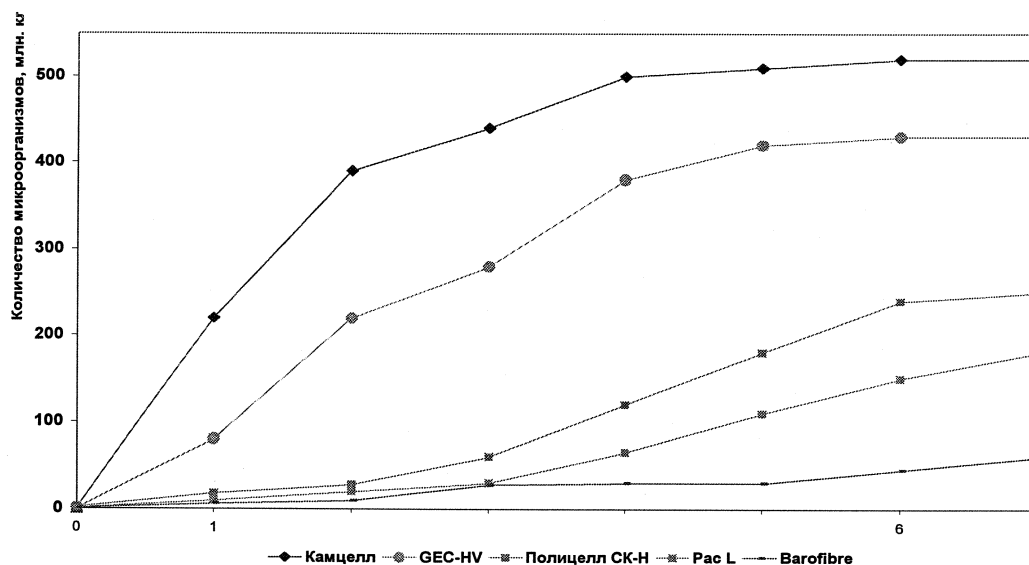


Рис. 3. Динамика роста гетеротрофных микроорганизмов в опыте с ЦБР 1 мас. %

Результаты исследований свидетельствуют о способности АНМ активно расти в среде с ЦБР 1 мас. %. Так, за 7 сут. культивирования общая численность микроорганизмов в среде с Камцелл и GEC-HV увеличилась на 3; Полицелл СК-Н и Рас L – на 2 порядка. О биодеструкции свидетельствует и уменьшение рН среды от 8,5 до 7,0.

Для определения фитотоксической активности дериватов ЦБР в почве использовали кресс-салат, как наиболее распространенный биоиндикатор.

Всхожесть семян в почве с внесением ЦБР 1 мас. % и АНМ 3 об. % оказалась на 40–50 % выше, чем в почве с ЦБР без внесения АНМ. Это позволяет сделать заключение, что накапливаемые продукты метаболизма ЦБР не являются токсичными для проростков.

Следующий этап исследования состоял в определении биостойкости полимерных буровых реагентов на основе целлюлозы в модельных буровых растворах, рецептуры которых представлены в табл. 2.

Таблица 2

Степень биодеструкции ЦБР в буровом растворе	
Состав бурового раствора	Степень биодеструкции, %
Раствор 1: раствор аргиллитовой глины+0,06 % Varofibre +0,05 % Рас L	53,6
Раствор 1+0,05 % GEC-HV	71,2
Раствор 1+0,05 % GEC-HV+ 0,05 %Полицелл СК-Н	75,7
Раствор 1+0,05 % GEC-HV+ 0,05 %Полицелл СК-Н+0,05% Камцелл	94,9

Количество ЦБР определяли весовым методом после экстракции четыреххлористым углеродом. Как видно из табл. 2, на степень биодеструкции существенное влияние оказывают компоненты раствора. Степень очистки бурового раствора, содержащего целлюлозу и лигнин составила 54 %. Введение в этот раствор ГЭЦ усиливало степень его очистки на 18 %, а КМОЭЦ и КМЦ – на 30–50 %. По-видимому, в этих опытах наблюдается явление диауксии, т.е. использование микроорганизмами в первую очередь наиболее доступного источника углерода и энергии (Камцелл и Полицелл СК-Н).

Заключение

В результате исследований (по показателям перманганатной окисляемости) установлено, что наибольшая степень биодеструкции ЦБР за 7 суток культивирования АНМ наблюдалась в среде с Камцелл и составляла более 99 %. В опытах с GEC-HV и Полицелл СК-Н наблюдалось снижение условной вязкости на 83–95 %, а также прирост гетеротрофных микроорганизмов в среднем на

2–3 порядка. Эти данные о снижении биостойкости ЦБР в следующей последовательности: Barofibre, Рас L, Полицелл СК-Н, ГЕС-НВ, Камцелл.

Из вышеизложенного следует, что наиболее биостойкими ЦБР являются Barofibre и Рас L, которые, попадая в почву и водоемы, могут губительно действовать на флору и фауну. Этот факт нужно учитывать при очистке и утилизации БО.

Литература

1. Узбекиев, Ф.М. Детоксикация отработанных буровых растворов и буровых шламов и их утилизация в качестве мелиорантов при рекультивации нарушенных почв / Ф.М.Узбекиев, Л.В. Мотовилова, А.Е. Мохов // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2003. – №5. – С. 15–18.
2. Биотехнологический способ утилизации нефтешламов и буровых отходов / Г.Г. Ягафарова, М.Р. Мавлютов, Э.М. Гатауллина, В.Б. Барахнина // Горный вестник. – 1998. – №4. – С. 43–45.
3. Барахнина, В.Б. Способы интенсификации биоочистки почвы и воды от нефти, нефтепродуктов и некоторых буровых отходов: автореферат дис. ... канд. техн. наук / В.Б. Барахнина. – Уфа: Изд-во Уфимского государственного нефтяного технического университета, 1999. – 210 с.
4. Лурье, Ю.Ю. Унифицированные методы анализа вод / Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1973. – 320 с.
5. Руководство к практическим занятиям по микробиологии / под. ред. Н.С. Егорова. – М.: Изд-во МГУ, 1983. – 210 с.
6. Теппер, Е.З. Практикум по микробиологии / Е.З. Теппер, В.К. Шильникова, Г.И. Переверзева. – М.: Химия, 1983. – 260 с.
7. Методы почвенной микробиологии и биохимии / под. ред. Д.Г. Звягинцева. – М.: Изд-во МГУ, 1991. – 304 с.

Поступила в редакцию 21 января 2009 г.

BIOSTABILITY OF CELLULOSECONTAINING DRILLING REAGENTS

The results of investigation of the biodestruction most using cellulose containing drilling reagents (CCDR) are demonstrated that reagents on the base cellulose, lignin and polyanyone cellulose are more biostability than carboximethylhydroxycellulose and hydroxiethylcellulose containing reagents. Estimation of the phytotoxic activity of CCDR derivatives demonstrated that the inhibiting effect of CCDR decreased with their biodegradation, and the metabolic products accumulated exerted not toxic on the seedlings.

Keywords: drilling waste, cellulose containing drilling reagents, cellulose, carboximethylcellulose, carboximethylhydroxycellulose, hydroxiethylcellulose, biodestruction.

Barakhnina Vera Borisovna – Cand. Sc. (Engineering), Associate Professor, Applied Ecology Subdepartment, Ufa State Oil Technological University.

Барахнина Вера Борисовна – кандидат технических наук, доцент, кафедра прикладной экологии, Уфимский государственный нефтяной технический университет.

Yagafarova Guzel' Gabdullovna – Dr. Sc. (Engineering), Professor, Applied Ecology Subdepartment, Ufa State Oil Technological University.

Ягафарова Гузель Габдуллоевна – доктор технических наук, профессор, кафедра прикладной экологии, Уфимский государственный нефтяной технический университет.

Hismatullina Dinara Damirovna – Undergraduate of Technological Department, Ufa State Oil Technological University.

Хисматуллина Динара Дамировна – студентка технологического факультета, Уфимский государственный нефтяной технический университет.

e-mail: ecologia1@rambler.ru

Физическая химия

УДК 541.124/128

МОДИФИЦИРОВАНИЕ МОДЕЛИ ОРЕГОНАТОРА ПРИМЕНИТЕЛЬНО К РЕАКЦИИ БРЕЯ – ЛИБАВСКИ

Ю.Я. Бобыренко

Сделана попытка модификации математической модели Орегонатора применительно к реакции Брея – Либавски для разложения пероксида водорода в присутствии соединений иода. Расчеты колебаний показывают удовлетворительное совпадение с экспериментальными данными.

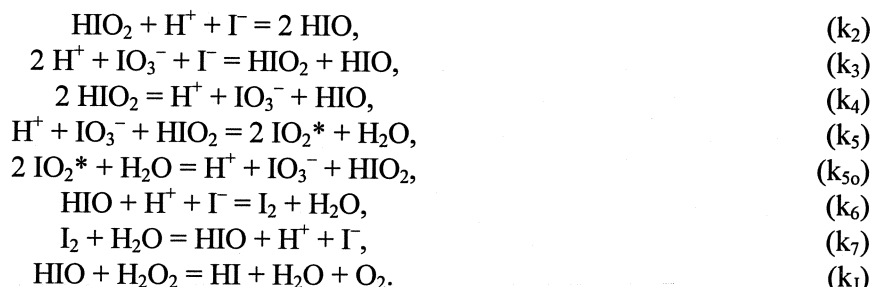
Ключевые слова: кинетика, колебательные реакции, Орегонатор.

Введение

Математическая модель Орегонатора удачно описывает колебания химических компонентов во времени в процессах типа реакций Белоусова – Жаботинского [1–3]. Система реакций Белоусова–Жаботинского включает в себя, помимо броматов, окисляющиеся и бродирующиеся органические вещества, а также окислительно-восстановительный катализатор в виде ионов церия, марганца или других подходящих веществ. Колебательная реакция Брея – Либавски содержит только пероксид водорода, серную кислоту и иодат калия. Математическая модель ее выглядит несколько иначе, чем модель Орегонатора и не всегда достаточно определена [1]. Считается, что некоторые стадии реакции Брея – Либавски могут быть описаны известной моделью Брюсселятора [4]. Но в этом случае возникают серьезные затруднения при соотнесении стадий Брюсселятора с элементарными стадиями и константами скоростей окислительно-восстановительных реакций многочисленных соединений иода.

Описание модели

Так как модель Орегонатора в количественном отношении является наиболее разработанной (наряду с моделями Иуатора или НФТ [1]), и константы скорости отдельных ее стадий более или менее оценены, мы попытались модифицировать эту модель применительно к реакциям типа Брея – Либавски. Естественно, что окисление и бромирование органического компонента пришлось исключить, так же как окисление и восстановление катализатора. Вместо них было учтено образование такого вещества, как НЮ и взаимодействие его с пероксидом водорода с выделением кислорода. Полезным оказалось также дополнение схемы реакций уравнениями реакций образования иода и его обратного гидролиза. Таким образом, полная схема химических реакций колебательного разложения пероксида водорода в присутствии иодата, моделирующего реакцию Брея – Либавски, выглядит так:



Обозначения констант скоростей сохранены в основном такими же, какими они обычно используются в схеме Орегонатора (кроме реакции обратимого гидролиза иода и обратной реакции образования радикальной формы Ю₂). Включение стадии образования иода и его гидролиза является достаточно частой модификацией подобного рода процессов, а включение процесса, обратного к образованию радикальной формы, было сделано потому, что константы скоростей прямо-

го и обратного процессов образования радикального компонента в случае соединений иода различаются не очень сильно.

Система дифференциальных уравнений, записанная с использованием обычных в Орегонаторе допущений [1] (отождествление IO_2^* с HIO_2 , введение бифуркационного параметра f), выглядит так:

$$\begin{aligned} dx/dt &= -k_2Hxy + k_3H^2ay - 2k_4x^2 + k_5Hax - k_{50}x^2, \\ dy/dt &= -k_2Hxy - k_3H^2ay - k_6yzH + k_7p + fk_7zb, \\ dz/dt &= 2k_2Hxy + k_4x^2 + k_3H^2ay - k_7bz - k_6yzH + k_7p, \\ dp/dt &= k_6yzH - k_7p. \end{aligned}$$

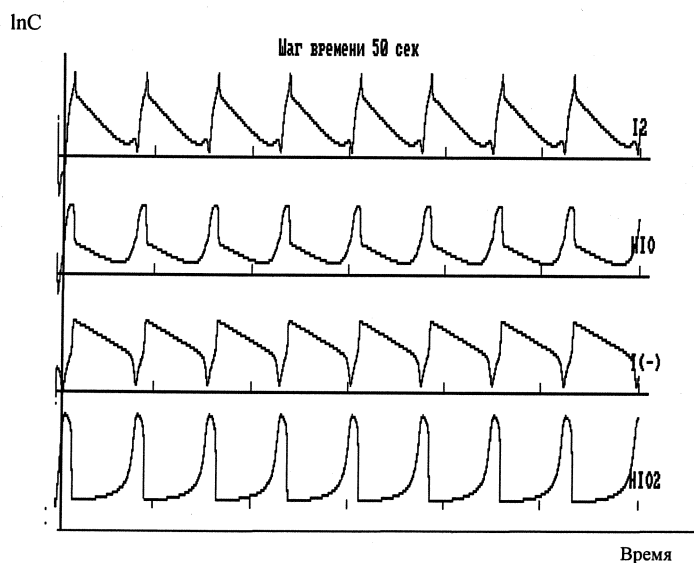
Как это принято в Орегонаторе, переменная x должна быть отнесена к содержанию HIO_2 , переменная H – к содержанию ионов водорода, переменная y относится к концентрации ионов Γ . Переменная z вместо содержания окисленной формы катализатора отражает содержание HIO , переменная p отражает содержание молекулярного иода. Величина a – концентрация иодата калия в моль/л, величина b – концентрация пероксида водорода в моль/л.

В ходе расчетов использованы следующие величины констант скоростей элементарных реакций, заимствованные из монографии Филда и Бургера [1]: $K_2 = 2 \cdot 10^6$, $k_3 = 1400$, $k_4 = 50$, $k_5 = 1100$, $k_{50} = 840$, $k_7 = 100$, $k_6 = 1 \cdot 10^6$, $k_7 = 100$. Для константы скорости k_2 Филд и Бургер указывают несколько величин. В таблицах эти величины имеют значения порядка 10^8 или 10^9 . Однако в текстовой части книги говорится о том, что имеются данные о величине этой константы в пределах $1 \cdot 10^6$ – $4 \cdot 10^7$. Нами использовано меньшее значение. Константа скорости образования молекулярного иода k_6 , по данным Филда и Бургера, также заметно больше той величины, которую использована в наших расчетах.

Параметр f предполагает, что не все иодид-ионы возвращаются в цикл и регулируют колебательный процесс. В Орегонаторе этот параметр также существовал и предполагал долю ионов брома, возвращающихся в колебательный процесс после бромирования органического вещества и его окисления. Как показывают расчеты, в нашем случае колебательный процесс имеет место, если величина этого параметра находится в довольно узких пределах. От примерно 0,49 до примерно 0,53–0,56 (в зависимости от кислотности среды и концентраций других веществ).

Численные расчеты и обсуждение

Численные расчеты концентраций компонентов соединений иода в функции времени выполнены на компьютере для модели хорошо перемешиваемого проточного реактора, т.е. для условий, когда концентрации исходных веществ a , b , H постоянны во времени.



Расчетные колебания концентраций иодных компонентов во времени:
 $A = 0,04 \text{ М}$, $H = 0,06 \text{ М}$, $B = 0,08 \text{ М}$

Расчеты показывают, что в окрестностях точки близкой к $[a] = 0,04 \text{ M}$, $[H] = 0,06 \text{ M}$, $[b] = 0,08 \text{ M}$ (см. рисунок) периодические незатухающие колебания имеют место. Они бывают разными по частоте, форме и амплитуде. Однако параметры колебаний имеют вполне разумные значения в сравнении с известными нам экспериментальными данными.

Таким образом, несложная модель колебательного процесса способна воспроизвести колебательную реакцию Брея – Либавски с теми кинетическими характеристиками, которые для этой реакции имеются в литературе.

Нами была выполнена серия расчетов с изменениями концентраций пероксида водорода, иодата калия и кислоты с довольно большими отклонениями от точки, отвечающей рисунку. Найдено, что период колебаний варьируется при этом от нескольких секунд до часов и суток, что действительно имеет место в реальной реакции Брея – Либавски. Расчеты показывают также, что вполне возможным является увеличение константы скорости образования молекулярного иода на несколько порядков по сравнению с тем значением, которое использовано нами. Однако строго табличное значение гасит колебания.

Заметим, что предлагаемая здесь математическая модель реакции Брея – Либавски может быть легко перенесена на броматный осциллятор в версии Брея – Либавски (т. е. на смесь бромата калия, серной кислоты и пероксида водорода). Для этого достаточно заменить величины констант скоростей реакций, соответствующих соединениям иода, на величины констант скоростей реакций, соответствующих соединениям брома. Монография Филда и Бургера [1] содержит константы скоростей реакций с участием соединений брома в вариантах «НИЗ» и «ВЫС» – т. е. наборы меньших констант и больших констант. Расчеты показали, что использование наборов констант скоростей как «НИЗ», так и «ВЫС» приводит к колебательному процессу, только концентрация ионов водорода должна быть на порядок выше, чем в классическом иодатном осцилляторе Брея – Либавски. Другими словами, процесс, аналогичный реакции Брея – Либавски, но с участием соединений брома, протекает в колебательном режиме в более кислых условиях, чем классическая реакция Брея – Либавски. В доступной нам литературе мы не нашли сведений об экспериментальных исследованиях подобной системы. Но думаем, что колебания там действительно возможны, поскольку и теоретически и экспериментально воспроизведен так называемый минимальный броматный осциллятор, в котором отсутствует органическое вещество, а есть только смесь катализатора, бромата и бромида калия в кислой среде [1].

Заключение

Применительно к колебательной реакции Брея – Либавски модифицирована математическая модель Орегонатора. Из схемы реакции исключено органическое вещество и введено такое соединение как HOI. Расчеты показывают, что предложенная модель удовлетворительно описывает колебательный процесс с участием пероксида водорода и соединений йода и способна описать аналогичный процесс с участием пероксида водорода и соединений брома.

Литература

1. Колебания и бегущие волны в химических системах / под ред. Р. Филда и М. Бургера. – М.: Мир, 1988. – 720 с.
2. Жаботинский, А.М. Концентрационные автоколебания / А.М. Жаботинский. – М.: Наука, 1974. – 178 с.
3. Гарел, Д. Колебательные химические реакции / Д. Гарел, О. Гарел. – М.: Мир, 1986. – 148 с.
4. Matsuzacki, I. / I. Matsuzacki, T. Nakajima, H. Liebhafsky // «Faraday Sym. Chem. Soc.» – 1974. – № 9. – С. 55–65. (Цит. по РЖХим 13Б1033, 1976).

Поступила в редакцию 5 ноября 2008 г

MODIFYING OF THE OREGONATOR'S MODEL WITH REFERENCE TO BRAY–LIEBHAFSKY'S REACTION

An attempt of updating the mathematical Oregonator's model with reference to Bray – Liebhafsky's reaction for decomposition of hydrogen peroxide in the presence of iodine compounds has been made. Calculations of the oscillations show satisfactory fit with the experimental data.

Keywords: kinetics, oscillatory reactions, Oregonator.

Bobyrenko Yuriy Yakovlevich – Cand. Sc. (Chemistry), Associate Professor, Senior Research Scientist, Chemistry and Methods of Chemistry Teaching Subdepartment, Chelyabinsk State Pedagogical University.

Бобыренко Юрий Яковлевич – кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник, кафедра химии и методики преподавания химии, Челябинский государственный педагогический университет.

e-mail: bobireenko07@mail.ru

КОАГУЛЯЦИЯ И СТАБИЛИЗАЦИЯ ДИСПЕРСИЙ ОКСИДА ТИТАНА В КОНЦЕНТРИРОВАННОМ РАСТВОРЕ ЭЛЕКТРОЛИТА: ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ АНИОНА И pH СРЕДЫ

Ю.Я. Бобыренко

Методом ультрамикроскопии изучена агрегативная устойчивость дисперсий диоксида титана в 1 М растворах хлорида натрия в присутствии различных анионов. При изменении pH среды наблюдается как ускорение, так и замедление коагуляции. Область перехода от ускоренной коагуляции к замедленной коррелирует с величинами первых констант диссоциации соответствующих анионам кислот. Замедление растет с увеличением заряда и размера аниона. Ускорение коагуляции обусловлено интенсификацией броуновского движения.

Ключевые слова: коллоиды, агрегативная устойчивость, кинетика коагуляции, сверхбыстрые процессы.

Введение

Около 20 лет назад ультрамикроскопическим методом было показано, что высокая агрегативная устойчивость дисперсий диоксида титана в концентрированных растворах электролитов часто соседствует со сверхбыстрой коагуляцией этих же систем [1–3]. Природа этих необычных явлений надежно не установлена [4]. Веществами, которые способствуют появлению обоих эффектов, являются соли высоко заряженных ионов титана, циркония, алюминия, железа, цинка и магния. Сверхбыстрый процесс имеет место тогда, когда величина pH среды отвечает образованию нерастворимого гидроксида соответствующего катиона. Дополнительное введение спиртов, карбоновых или оксикарбоновых кислот изменяет величины pH наступления сверхбыстрого процесса в такой степени, в какой эти добавки влияют на гидролиз катионов [5, 6].

Недавно сверхбыстрый процесс был обнаружен в присутствии соединений кремния [7, 8], образующего в водных растворах преимущественно анионные компоненты. В работе [9] показано, что дигидрофосфат натрия замедляет коагуляцию дисперсий диоксида титана в концентрированных растворах хлорида натрия, даже если концентрации фосфорнокислой соли не превышает $1 \cdot 10^{-4}$ М. Однако зависимость эффекта от pH среды не изучалась. Проведение подобного исследования представляется существенно интересным.

В данной работе методом поточной ультрамикроскопии [9–11] исследована зависимость скорости коагуляции дисперсий оксида титана в 1 М растворе хлорида натрия в присутствии таких анионов, как борат-(тетраборат-), силикат-, алюминат-, сульфат-, фосфат- и вольфрамат-, с концентрацией $1 \cdot 10^{-4}$ М и с варьируемой величиной pH среды от 2 до 10.

Методика эксперимента

Все использованные в работе реактивы имели квалификацию «ХЧ» или «ЧДА» и не подвергались дополнительной очистке или перекристаллизации. Образец диоксида титана был тот же, что использовался в работе [9]. Дисперсия диоксида титана содержала $1 \cdot 10^8$ – $1 \cdot 10^9$ частиц в см^3 и была приготовлена из образца оксида, полученного термическим гидролизом тетрахлорида титана в соляной кислоте. Содержание примесей в образце не превышало 0,001 %. Размер частиц находился в пределах 70–90 нм. Методика исследования заключалась в следующем. В дисперсию диоксида титана вводили раствор натриевой соли соответствующего аниона, затем раствор кислоты или щелочи для корректировки величины pH среды, а затем хлорид натрия до одномолярной концентрации. Контроль числа частиц в дисперсии осуществляли методом поточной ультрамикроскопии [10, 11]. Опыты проведены при 298 и 328 К. Относительная погрешность измерения не превышает 5 % относительных. При этом, согласно рекомендации создателя прибора чл.-корр. АН СССР Дерягина Б.В., измерение должно выполняться в шестикратной повторности, а при каждой повторности должно определяться время прохождения 60 коллоидных частиц через изме-

рительную зону микроскопа при скорости течения жидкости $0,05 - 0,1 \text{ см}^3/\text{мин}$. Эта рекомендация в нашей работе выполнена.

Величина рН системы измерена с помощью прибора ЛПУ-01. Измерительный электрод – стеклянный, электрод сравнения – хлорсеребряный. Величина рН измерялась в пробе, отобранной из исследуемой системы в отдельный стеклянный стаканчик объемом 25 мл после охлаждения пробы до комнатной температуры, если это было нужно.

Экспериментальные данные представлены на рис. 1, 2 в виде логарифма отношения числа частиц в дисперсии с хлоридом натрия без дополнительных добавок к числу частиц в дисперсии с добавками через 5 часов (298 К) и через 1,5 часа (328 К) после начала коагуляционного процесса. Экспериментальные точки, лежащие ниже нулевой линии, отвечают замедлению коагуляции, а точки, лежащие выше нулевой линии, отвечают ускорению коагуляции по сравнению со скоростью быстрого процесса, описываемого уравнением Смолуховского. Предварительными опытами установлено, что в 1 М растворе хлорида натрия коагуляционный процесс отвечает уравнению Смолуховского.

Основные результаты

Использованные в данном исследовании анионы можно разделить на две группы. В первую группу входят тетраборат-, силикат- и алюминат-ионы. Соответствующие им кислоты обладают малыми величинами констант диссоциации [12]. При этом силикат- и алюминат-ионам отвечают еще и мало растворимые молекулярные соединения. Во вторую группу входят сульфат-, фосфат- и вольфрамат-ионы, которым отвечают более сильные кислоты [12]. При этом вольфрамовая кислота является мало растворимым соединением.

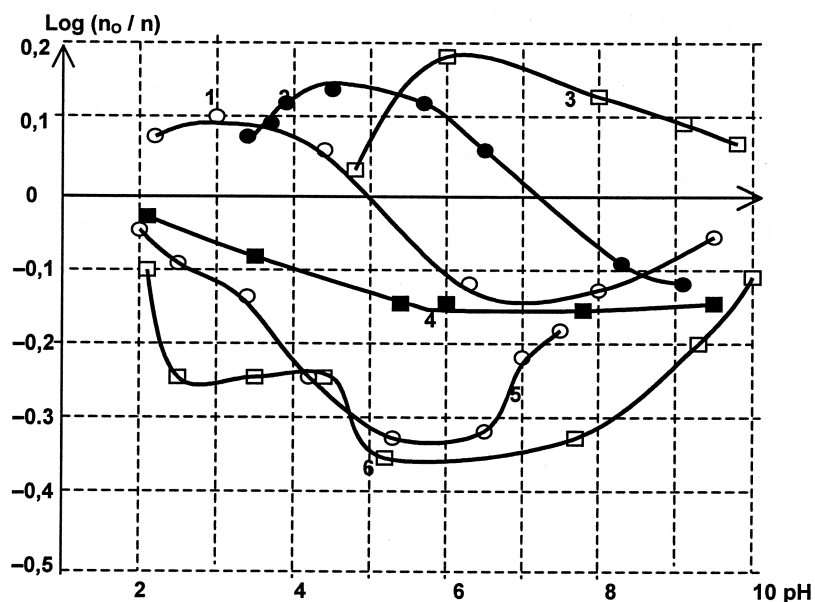


Рис. 1. Относительная скорость коагуляции дисперсии оксида титана при 298 К в зависимости от рН среды в присутствии: 1 – тетрабората натрия, 2 – силиката натрия, 3 – алюмината натрия, 4 – сульфата натрия, 5 – фосфата натрия, 6 – вольфрамата натрия

Из данных рис. 1, 2 видно, что вводимые дополнительно к хлориду натрия соли (их анионы) способны как ускорять процесс коагуляции, так и замедлять его по сравнению с процессом, описываемым теорией Смолуховского. Самыми общими закономерностями данных, представленных на рис. 1, 2, являются следующие. Практически все кривые носят немонотонный характер при изменении рН среды. Это значит, что скорость коагуляции сложным образом зависит от величины рН среды, причем характер этой зависимости связан с химическими свойствами присутствующих в системе добавок солей кремния, алюминия и других веществ. Несмотря на высокое содержание такого электролита, как хлорид натрия, в десятки раз превышающее его порог коагуляции по отношению к дисперсиям оксида титана [2, 9], вводимые в небольших количествах добавки

способны как замедлять коагуляционный процесс, так и ускорять его. Это зависит от состояния компонентов добавок в водной системе, а это состояние регулируется величиной рН среды. Обычно коагуляция ускоряется, когда добавка максимально гидролизована, и замедляется, когда компоненты добавки находятся в ионной форме.

Величина замедления коагуляции достигает практически тех же величин, которые отмечались в присутствии гидролизующихся катионов [1–3]. Эффект ускорения коагуляции оказывается заметно ниже тех величин, которые наблюдались в присутствии гидролизующихся катионов. Повышение температуры в большинстве случаев ослабляет как ускоряющий, так и замедляющий эффекты (за исключением вольфрамат-иона), что может быть объяснено уменьшением адсорбции вводимых ионов на поверхности диоксида титана при повышении температуры. Подщелачивание среды также ослабляет оба эффекта, вероятно, за счет вытеснения анионов добавок с поверхности диоксида титана ионами гидроксила. Далее начинаются частности, которые следует рассмотреть подробнее.

Тетраборат натрия. В присутствии тетрабората и при температуре 298 К сверхбыстрая коагуляция имеет место при рН менее 5. При повышении рН ускоренная коагуляция превращается в замедленную. Повышение температуры до 328 К подавляет ускоряющее действие соединения бора, показывая слабо зависящее от рН среды замедление процесса коагуляции. Для объяснения полученных данных следует обратиться к свойствам боратов [13]. Первая константа диссоциации несуществующей в изолированном виде тетраборной кислоты составляет величину порядка 10^{-4} . Однако химическая литература указывает на то, что нейтрализация тетраборатов приводит к борной кислоте. Первая константа диссоциации борной кислоты составляет величину порядка $6 \cdot 10^{-10}$. Борная кислота, как следует из данных [13], вполне прилично растворима в холодных и теплых растворах (40 г/л при 293 К и 291 г/л при 373 К). Это означает, что в случае боратов область сверхбыстрой коагуляции совпадает с условиями образования недиссоциирующего, но сравнительно хорошо растворимого соединения. Во всяком случае, при использованной нами концентрации в $1 \cdot 10^{-4}$ М вся образовавшаяся кислота должна находиться в растворимой форме. Такое заключение интересно в том смысле, что, по-видимому, нами наблюдается первый случай сверхбыстрой коагуляции, когда не имеет место явное образование новой фазы, в отличие от исследованного ранее осаждения гидроксидов металлов. Область замедленной коагуляции в случае соединений бора совпадает с областью существования ионных форм добавляемого вещества, что отмечалось ранее при добавках солей катионов.

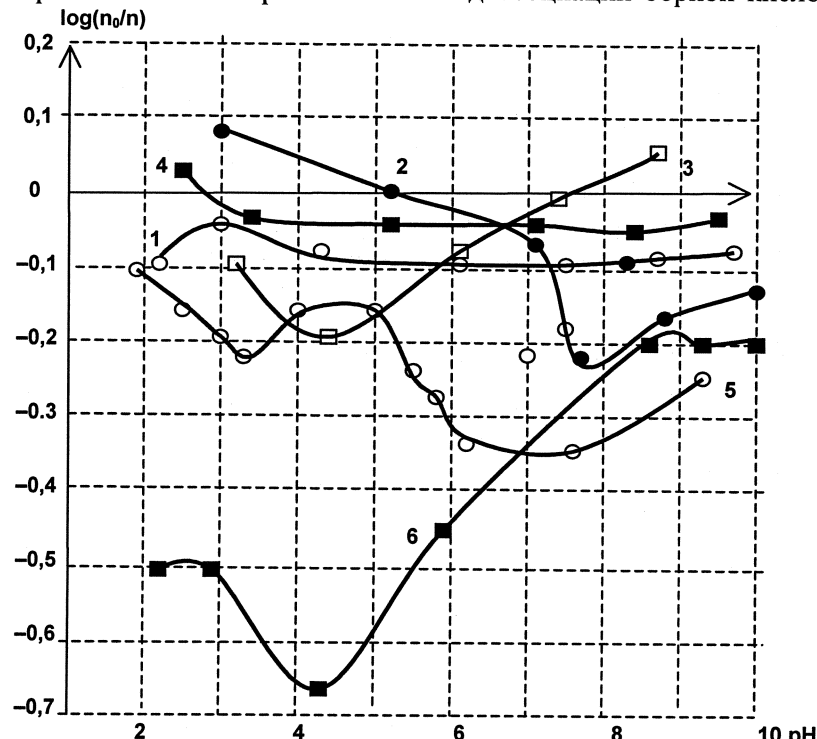


Рис. 2. Относительная скорость коагуляции дисперсии оксида титана при 328 К в зависимости от рН среды в присутствии: 1 – тетрабората натрия, 2 – силиката натрия, 3 – алюмината натрия, 4 – сульфата натрия, 5 – фосфата натрия, 6 – вольфрамата натрия

замедленной коагуляции в случае соединений бора совпадает с областью существования ионных форм добавляемого вещества, что отмечалось ранее при добавках солей катионов.

Силикат натрия. В присутствии соединений кремния и при температуре 298 К область сверхбыстрой коагуляции находится при рН менее 7, а область замедленной коагуляции при рН более 7. Повышение температуры до 328 К переводит область сверхбыстрого процесса к рН менее 5. При более высоких значениях рН обнаруживается замедление коагуляции. То, что при комнатной температуре область перехода от сверхбыстрой к замедленной коагуляции сдвинута по сравнению с соединениями бора в более щелочную область, может быть обусловлено тем, что первая

константа диссоциации борной кислоты составляет величину порядка $6 \cdot 10^{-10}$. Борная кислота, как следует из данных [13], вполне прилично растворима в холодных и теплых растворах (40 г/л при 293 К и 291 г/л при 373 К). Это означает, что в случае боратов область сверхбыстрой коагуляции совпадает с условиями образования недиссоциирующего, но сравнительно хорошо растворимого соединения. Во всяком случае, при использованной нами концентрации в $1 \cdot 10^{-4}$ М вся образовавшаяся кислота должна находиться в растворимой форме. Такое заключение интересно в том смысле, что, по-видимому, нами наблюдается первый случай сверхбыстрой коагуляции, когда не имеет место явное образование новой фазы, в отличие от исследованного ранее осаждения гидроксидов металлов. Область

константа диссоциации метакремневой кислоты составляет величину порядка $2,2 \cdot 10^{-10}$, т. е. она меньше, чем константа диссоциации борной кислоты. Кроме того, Айлер полагает [14], что наиболее быстро гели кремневой кислоты образуются при рН между 5 и 7, и это оказывается довольно близкой к наблюдаемой нами зоне сверхбыстрой коагуляции. Речь идет, как полагают, об изоэлектрической точке образующихся соединений. Сдвиг области сверхбыстрого процесса в кислую область при повышении температуры можно объяснить ускоренной полимеризацией соединений кремния. Айлер отмечает [14], что полимерные кремнекислородные образования имеют отрицательный заряд при тех значениях рН среды, где мономерные формы электронейтральны. Как и в случае соединений бора, соединения кремния оказывают замедляющее действие на коагуляционный процесс при появлении в системе отрицательно заряженных ионов.

Алюминат натрия. В присутствии алюмината натрия область сверхбыстрой коагуляции при 298 К находится при рН от 5 до 10. Т. е. она сдвинута вправо по сравнению с соединениями бора и кремния, что согласуется с данными о значении первой константы диссоциации металюминиевой кислоты, составляющей величину $4-6 \cdot 10^{-13}$ [15]. Это – наименьшая величина константы диссоциации для трех рассмотренных слабых кислот. Повышение температуры до 328 К сдвигает область сверхбыстрой коагуляции еще более вправо. При рН менее 7 начинает располагаться область замедленной коагуляции. Вероятно, в этой области за счет амфотерности соединений алюминия возникают катионные компоненты его соединений, которые, как было установлено ранее [1–3], могут в этой области оказывать стабилизирующее действие на дисперсии диоксида титана.

Другие анионы. Явно наблюдаемая корреляция между величиной первой константы диссоциации соответствующей кислоты и областью появления сверхбыстрого коагуляционного процесса подготавливает нас к объяснению относительной устойчивости дисперсий диоксида титана в присутствии сульфат-, фосфат- и вольфрамат-ионов (рис. 1, 2). Первая константа диссоциации серной кислоты равна 1000, фосфорной кислоты $7 \cdot 10^{-3}$ [12], вольфрамовой $5 \cdot 10^{-3}$ [16]. Так как три рассматриваемые сейчас кислоты являются более сильными, чем три предыдущие, то в их присутствии и при рН более 2 мы нигде не наблюдаем сверхбыстрый коагуляционный процесс. Везде имеет место замедление коагуляции. В присутствии сульфат-ионов оно относительно невелико, увеличиваясь с ростом рН и уменьшаясь с повышением температуры. В случае фосфат-ионов оно проходит через максимум при рН 5–7, позволяя предполагать, что наиболее сильное тормозящее действие оказывают гидрофосфат-ионы. Заметим, что гексаметафосфат натрия (на рис. 1, 2 не показан) тормозит коагуляционный процесс более сильно и в более широкой области рН среды. Повышение температуры сдвигает положение максимума для фосфат-ионов в более щелочную область, не меняя существенно образом величину тормозящего эффекта. Вольфрамат-ионы тормозят коагуляцию в широкой области рН, причем с повышением температуры тормозящее действие заметно возрастает в области рН 4–5. В целом для трех последних солей наблюдается усиление эффекта с переходом от сульфат- к фосфат- и далее – к вольфрамат-ионам. Мы полагаем, что это обусловлено усложнением строения анионов в слабо щелочных средах. В случае серной кислоты имеется только сульфат-ион. В случае фосфорной кислоты более вероятным является существование гидрофосфат-ионов. В случае вольфрамат-ионов возможно образование кислых акваполивольфрамат-ионов вида $\text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-}$, $\text{H}_3\text{W}_6\text{O}_{21}^{3-}$, обладающих более высоким зарядом и существенно большими размерами [16]. Таким образом, в устойчивости коллоидной системы в концентрированном растворе электролита немаловажную роль играют ионы, находящиеся в непосредственной близости к потенциалоопределяющему слою ионов поверхности, так как диффузная часть двойного электрического слоя в заметной степени подавлена концентрированным раствором хлорида натрия. Одним из факторов сверхбыстрой коагуляции и уменьшения порогов коагуляции может быть возрастающая кинетическая энергия коллоидных частиц, вызванная образованием и экзотермическим осаждением на поверхности частиц малорастворимых гидролизированных соединений как катионного, так и анионного типа [4, 6].

Заключение

Экспериментально установлено, что небольшие добавки борат-, силикат-, алюминат-, сульфат-, фосфат- и вольфрамат-ионов существенно ускоряют скорость коагуляции дисперсий диоксида титана в 1 М растворе хлорида натрия или существенно замедляют ее по сравнению с моде-

лю, описываемой теорией Смолуховского. Это зависит от природы аниона и рН среды. Область замедления реализуется при тех значениях рН среды, при которых анионы добавок находятся в ионизированной форме, а область сверхбыстрой коагуляции реализуется в области рН, отвечающей максимальной гидролизованности добавляемых анионов. Сверхбыстрый процесс, не имеющий пока общепринятого теоретического объяснения, связан в данной работе с экзотермическими процессами на поверхностях коллоидных частиц, вызывающими интенсификацию броуновского движения.

Литература

1. Бобыренко, Ю.Я. Сверхбыстрая коагуляция, вызванная гидролитическим осаждением / Ю.Я. Бобыренко // Коллоидный журнал. – 1983. – Т. 45. – № 5. – С. 993–995.
2. Бобыренко, Ю.Я. Сверхбыстрая коагуляция в присутствии гидролизующихся соединений / Ю.Я. Бобыренко // Коллоидный журнал. – 1984. – Т. 46. – № 4. – С. 758–760.
3. Бобыренко, Ю.Я. Стабилизация дисперсий оксида титана в концентрированных растворах электролитов / Ю.Я. Бобыренко // Коллоидный журнал. – 1987. – Т. 49. – № 1. – С. 132–135.
4. Бобыренко, Ю.Я. К вопросу о природе сверхбыстрой коагуляции / Ю.Я. Бобыренко // Тез. Докладов 2-й Всероссийской научно-практической конференции «Проблемы и перспективы развития химического образования» 26–30 сентября 2006 г. – Челябинск: Изд. ЧГПУ. – 2006. – №4. – С. 39–41.
5. Бобыренко, Ю.Я. Стабилизация дисперсий оксида титана комплексными соединениями многоатомных спиртов и титана (IV) / Ю.Я. Бобыренко // Коллоидный журнал. – 1990. – Т. 52. – № 3. – С. 563–565.
6. Бобыренко, Ю.Я. Сверхбыстрая коагуляция и сверхстабилизация дисперсий оксида титана в присутствии карбоновых кислот и ионов титана (IV) / Ю.Я. Бобыренко // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». – 2008. – Вып. 11. – № 22 (122). – С. 84–87.
7. Жуков, А.Н. Влияние состава водно-этанольных растворов на кинетику коагуляции суспензий плавленого кварца / А.Н. Жуков, Л.И. Ким, Ю.М. Чернобережский // Коллоидный журнал. – 2004. – Т. 66. – № 4. – С. 491–496.
8. Жуков, А.Н. Влияние способа приготовления и состава водно-этанольных дисперсий кремнезема на агрегативную устойчивость и кинетику коагуляции / А.Н. Жуков, Л.И. Заверовская, Ю.М. Чернобережский // Коллоидный журнал. – 2006. – Т. 68. – № 5. – С. 612–616.
9. Бобыренко, Ю.Я. Агрегативная устойчивость дисперсий диоксида титана в концентрированных растворах электролитов / Ю.Я. Бобыренко // Коллоидный журнал. – 1983. – Т. 45. – № 1. – С. 150–153.
10. Кудрявцева, Н.М. Изучение медленной коагуляции при помощи поточного ультрамикроскопа / Н.М. Кудрявцева, Б.В. Дерягин // Исследования в области поверхностных сил: сб. ст. – М.: Изд-во АН СССР. – 1961. – С. 183–187.
11. Дерягин, Б.В. Изучение медленной коагуляции гидрофобных коллоидов методом поточной ультрамикроскопии / Б.В. Дерягин, Н.М. Кудрявцева // Коллоидный журнал. – 1964. – Т. 26, № 1. С. 61–65.
12. Краткий справочник физико-химических величин / под. ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. – Л.: Химия, 1983. – 230 с.
13. Реми, Г. Курс неорганической химии / Г. Реми. – М.: Издательство, 1963. – Т. 1. – 392 с.
14. Айлер, Р.К. Коллоидная химия кремнезема и силикатов / Р.К. Айлер. – М.: Гостройиздат, 1959. – 60 с.
15. Справочник химика: в 4 т. / под. ред. Б.П. Никольского. – М.-Л.: Химия, 1965. – Т. 3. – 78 с.
16. Бусев, А.И. Аналитическая химия вольфрама / А.И. Бусев, Д.М. Иванов, Т.А. Соколова. – М.: Наука, 1976. – 310 с.

Поступила в редакцию 14 мая 2009 г.

COAGULATION AND STABILIZATION OF TITANIUM OXIDE DISPERSIONS IN CONCENTRATED SALT'S SOLUTION: THE INFLUENCE OF ANIONS AND pH MEDIUM

The flow ultramicroscopy method has been applied for investigation of aggregative stability of titanium dioxide dispersions in 1 M solution sodium chloride at presence the different inorganic anions. It is detected both the acceleration of coagulation and retardation of coagulation when pH medium is changing. The transition region from acceleration to retardation correlates with the first dissociation constant of acids corresponding to the anions. The retardation effect is magnified when charge and dimension of anions is magnified. Superfast coagulation is caused by the extreme intensification Brownian movements due to the chemical phenomena.

Keywords: colloids, aggregative stability, kinetics of coagulation, superfast coagulation.

Bobyrenko Yuriy Yakovlevich – Cand. Sc. (Chemistry), Associate Professor, Senior Research Scientist, Chemistry and Methods of Chemistry Teaching Subdepartment, Chelyabinsk State Pedagogical University.

Бобыренко Юрий Яковлевич – кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник, кафедра химии и методики преподавания химии, Челябинский государственный педагогический университет.

e-mail: bobirenko07@mail.ru

РАСПАД ВЮСТИТА, ВХОДЯЩЕГО В СОСТАВ ОКАЛИНЫ

Ю.Н. Тепляков

Целью предлагаемой работы является изучение механизма и кинетики распада вюстита, входящего в состав железной окалины, с использованием методов высокотемпературного РФА. Установлены схема распада, контролирующие факторы, а также определены константы скорости и энергии активации процесса.

Ключевые слова: вюстит, распад, диффузия, кинетика.

Фазовый состав окалины, образующейся на железе в кислородосодержащих средах, определяется температурой и парциальным давлением кислорода. Окончательное формирование состава завершается при охлаждении металла до комнатной температуры, и, в основном, за счет распада вюстита, если окисление происходило при температуре выше точки Шадрона (570 °С).

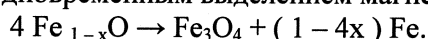
Вопрос о свойствах вюстита и его распаде широко изучался [1, 2, 3] и является достаточно важным, поскольку вюстит – основной компонент высокотемпературной окалины на железе и сталях и, по существу, определяет её физические и химические свойства. Так в работе [4] показано, что присутствие продуктов распада вюстита существенным образом определяет коррозионную стойкость оксидных покрытий на сталях, а также травимость окалины в кислотах. С целью выяснения основных закономерностей и кинетики распада вюстита были проведены исследования окалины с применением высокотемпературного рентгенофазового анализа.

В качестве объекта исследований выбрано оксидированное железо ЖЧК-4. Образцы, выполненные в виде квадратов со стороной 10 мм и толщиной 1,5 мм, оксидировались в перегретом водяном паре при температуре 900 °С в течение 5 мин., что позволило получить окалину толщиной, примерно, 10 мкм. В результате оксидирования при указанной температуре формируется практически однофазная окалина, состоящая на 98 % из вюстита и на 2 % из магнетита. Перед оксидированием образцы шлифовались и обезжиривались. Охлаждение образцов от температуры оксидирования до комнатной проводилось струёй аргона, время охлаждения составило 10 с. Выбранный способ охлаждения позволяет предотвратить распад вюстита, растрескивание окалины и её доокисление.

Исследования фазового состава оксидного покрытия проводились с помощью рентгеновского дифрактометра Дрон-3 с высокотемпературной приставкой типа УВД-2000. Для исследований использовалось излучение кобальта ($Co_{K\alpha}$). Рентгенофазовый анализ окисленных образцов проводился в процессе изотермического отпуска. Образцы нагревались до заданной температуры и подвергались отпуску в течение заданного времени, при этом через каждые 3–4 мин контролировался фазовый состав окалины. Перед отпуском снималась обзорная дифрактограмма, по которой был выбран интервал углов для экспресс-анализа, содержащий наиболее четкие и интенсивные дифракционные максимумы существующих фаз, а также возможных продуктов распада. В процессе отпуска контролировались: начало распада, появления новых фаз, интенсивность дифракционных максимумов и конец распада. За время окончания распада принято время, соответствующее распаду вюстита на 95 %.

Рентгеноструктурные и рентгенофазовые измерения проводились по общепринятым методам [5, 6]. Средний состав исследованного исходного вюстита можно выразить $Fe_{0,96}O$, что соответствует параметру кристаллической решетки $a=4,307 \cdot 10^{-10}$ м.

Проведенные измерения показали, что распад вюстита, входящего в состав окалины, протекает по двум механизмам, в зависимости от температуры отпуска. Так, при температуре выше 400 °С, распад протекает с одновременным выделением магнетита и железа по реакции:

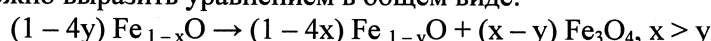


При температуре ниже 400 °С распад вюстита происходит в две стадии. На первой образуется первичный магнетит и некоторая промежуточная метастабильная фаза. Как показали измерения – это вюстит с параметром кристаллической решётки $a=4,326 \cdot 10^{-10}$ м. Другие рентгенографические данные приведены в табл. 1.

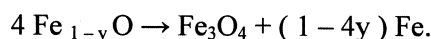
Таблица 1

Рентгенографические данные стехиометрического вюстита		
d	HKL	$2 Q \cos \alpha$
2,502	111	41°56'
2,165	200	48°50'
1,531	220	71°34'
1,305	311	86°38'
1,250	222	91°30'
0,827	400	111°58'
0,993	331	128°42'
0,968	420	135°18'

В работах [7, 8] установлено, что такой вюстит является стехиометрическим или очень близким к нему по составу. Стадию образования стехиометрического вюстита или стадию предэвтектоидного распада можно выразить уравнением в общем виде:



После полного распада исходного вюстита Fe_{1-x}O наступает вторая стадия: стадия распада стехиометрического вюстита с образованием вторичного магнетита и дисперсного железа по реакции:



Полученные данные о механизме распада вюстита, входящего в состав железной окалины подтверждают результаты, изложенные в работе [9].

На рис. 1 приведены результаты исследований состава окалины при изотермическом отпуске для температурного интервала 300–550 °С. Полученные зависимости показывают, что скорость распада определяется температурой отпуска и максимум скорости распада лежит в интервале температур 350–400 °С. При температурах отпуска ниже 400 °С возможно одновременное существование в окалине двух вюститов – исходного и промежуточной метастабильной фазы – стехиометрического вюстита. Полученные зависимости позволяют определить температурно-временные интервалы существования фаз, исчезающих и возникающих при диспропорционировании вюстита. В практическом плане, важное значение имеет интервал существования стехиометрического вюстита, поскольку его присутствие увеличивает коррозионную стойкость оксидных покрытий на железе и углеродистых сталях. Это, в свою очередь, позволяет скорректировать технологию оксидирования.

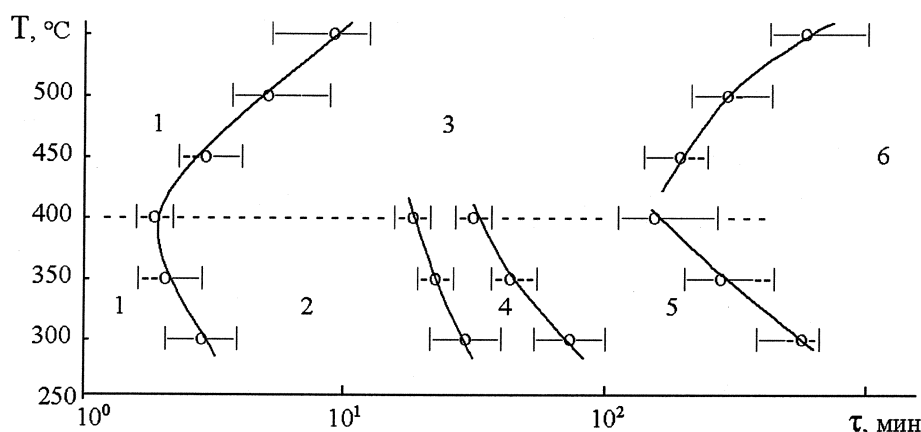


Рис. 1 Изотермический распад вюстита:
 1 – Fe_{1-x}O ; 2 – Fe_{1-x}O , Fe_3O_4 , FeO ; 3 – Fe_{1-x}O , Fe_3O_4 ;
 4 – FeO , Fe_3O_4 ; 5 – FeO , Fe_3O_4 , Fe ; 6 – Fe_3O_4 , Fe

Причиной распада вюстита является его термодинамическая нестабильность при температурах ниже температуры Шадрона. Необходимым условием этого процесса является зарождение и рост продуктов распада, образующихся в объеме нестабильной фазы в результате топохимических процессов. Эти процессы представляют собой две последовательных реакции, влияющие друг на друга.

Изучение кинетики распада вюстита осложняется невозможностью непосредственного определения концентраций реагирующих веществ, так в работе [10] для этой цели использовалась интенсивность мессбауэровского спектра, а в работе [11] использовалась намагниченность образца. В данной работе в качестве кинетического показателя использовалась относительная интенсивность дифракционного максимума, пропорциональная концентрации [12]. Для измерений были выбраны максимумы соответствующие линиям {220} и {200}. Результаты измерений усреднялись по трём образцам.

На рис. 2 и 3 представлены кинетические зависимости распада исходного нестехиометрического вюстита для температурных интервалов 550–450 °С и 400–300 °С, соответственно.

Распад вюстита является реакцией первого порядка, для данного случая, кинетические уравнения можно записать в виде:

$$I = I_0 \exp(-kt).$$

Константа скорости реакции рассчитывалась по периоду полураспада, значение которого определялось графически. Реакция описывается достаточно точно приведенным уравнением, однако на начальном участке при низких температурах отпуска наблюдается некоторое отклонение. Это можно объяснить формированием количества вещества, достаточного для РФА.

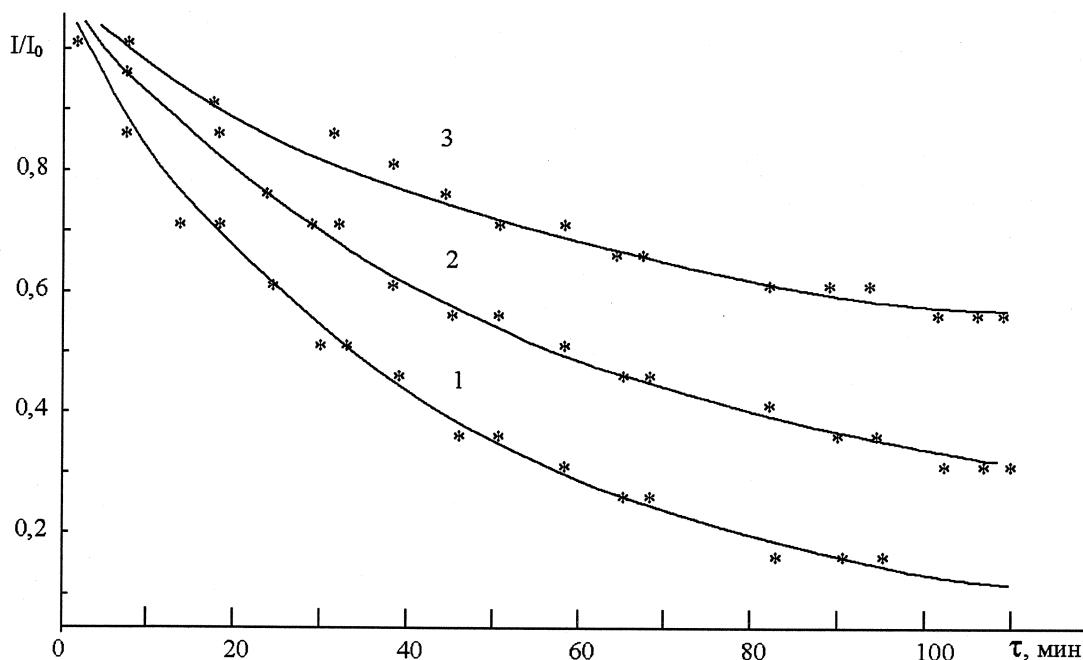
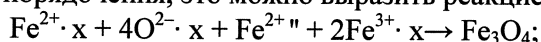


Рис. 2. Кинетические зависимости распада вюстита: температура отпуска: 1 – 450 °С; 2 – 500 °С; 3 – 550 °С

На всех кинетических зависимостях существует выраженный индукционный период, длительность которого свидетельствует о скорости образования зародышей новых фаз.

Зародыши возникают в объёме распадающегося вюстита в результате флуктуаций на дефектах кристаллической решетки – вакансиях, на границах зёрен и т. д. Индукционный период распада исходного вюстита, в зависимости от температуры, составляет 3–10 мин; у стехиометрического вюстита 20–60 мин. Это можно объяснить тем, что образование первичного магнетита в процессе распада протекает с уменьшением количества катионных вакансий в вюстите и, в соответствии с теорией разупорядочения, это можно выразить реакцией [9]:



причем процесс протекает до полного исчезновения катионных вакансий. Таким образом, образующийся стехиометрический вюстит имеет практически бездефектную структуру и, соответственно, пониженный коэффициент диффузии железа, в результате чего вероятность образования и скорость роста зародышей новых фаз снижается, чем можно объяснить увеличение индукционного периода распада стехиометрического вюстита, а также снижение скорости его распада.

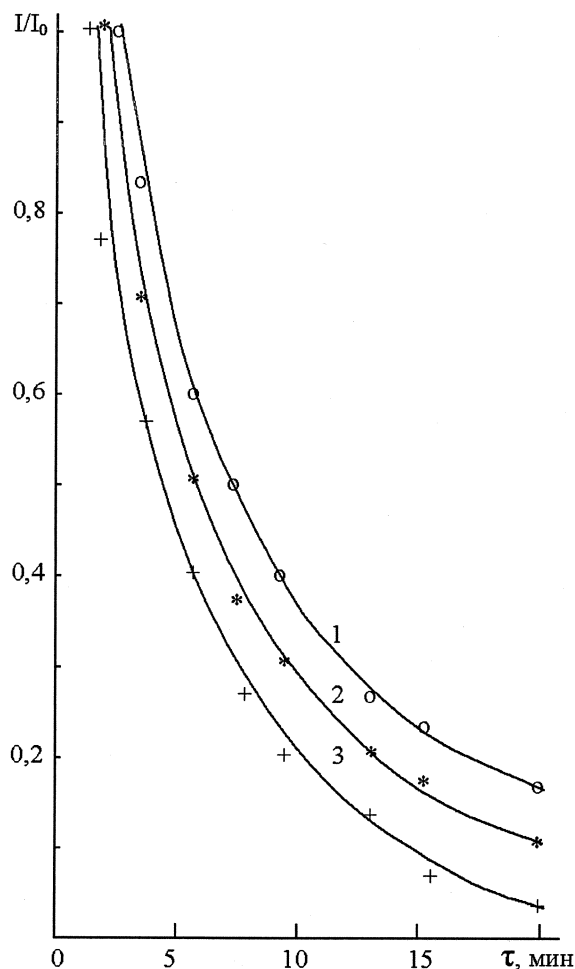


Рис. 3. Кинетические зависимости распада нестехиометрического вюстита: температуры отпуска: 1 – 300 °C; 2 – 350 °C; 3 – 400 °C

На рис. 4 приведены кинетические зависимости распада стехиометрического вюстита. На основании приведенных кинетических данных определены константы скорости распада и на рис. 5 приведены их зависимости от температуры отпуска для нестехиометрического (1, 2) и стехиометрического (3) вюститов. Зависимости позволяют провести сопоставительный анализ распада вюститов.

При температурах отпуска нестехиометрического вюстита 300–400 °C скорость распада меняется незначительно, величина энергии активации $E_1=21\,606$ Дж/моль·К свидетельствует о диффузионном контроле процесса. При температуре близкой к 400 °C наблюдается невыраженный максимум. При этой же температуре наблюдается скачкообразное изменение константы скорости реакции, которое можно объяснить сменой механизма распада. При дальнейшем повышении температуры скорость распада снижается. Значение энергии активации $E_2=58\,585$ Дж/моль·К свидетельствует о кинетическом контроле распада. Скорость распада стехиометрического вюстита (зависимость 2) растет с увеличением температуры отпуска, а энергия активации соответствует ($E_3=88\,500$ Дж/моль·К) кинетическому контролю реакции распада. Относительная погрешность определения энергии активации составила 7 %. Сопоставление зависимостей 1 и 2 показывает, что скорость распада стехиометрического вюстита примерно в 10 раз меньше, чем скорость распада исходного вюстита. Низкое значение энергии активации E_1 объясняется тем, что перестройка кристаллической решетки нестехиометрического вюстита в стехиометрический протекает с минимальными энергетическими затратами ввиду небольшого отличия кристаллических решеток вюститов. Кроме того, в нестехиометрическом вюстите значительное количество катионных вакансий, а следовательно, высок коэффициент диффузии железа [13].

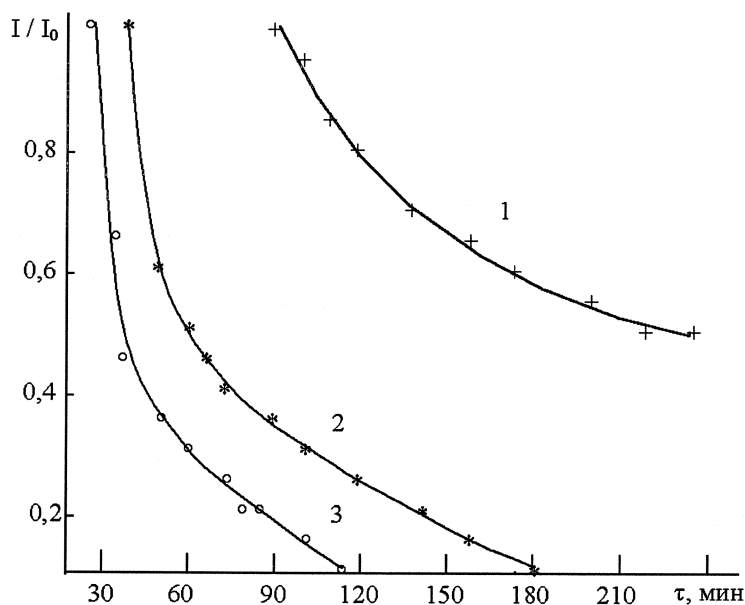


Рис. 4. Кинетические зависимости распада стехиометрического вюстита; температуры отпуска: 1 – 300 °С; 2 – 350 °С; 3 – 400 °С

Распад стехиометрического вюстита происходит с большими энергетическими затратами, чем распад исходного вюстита. Это можно объяснить затруднением зародышеобразования кристаллов новых фаз, так как центров кристаллизации значительно меньше, чем в нестехиометрическом вюститe. Кроме того, при распаде образуется железо, кристаллическая решетка которого значительно отличается от решетки вюстита.

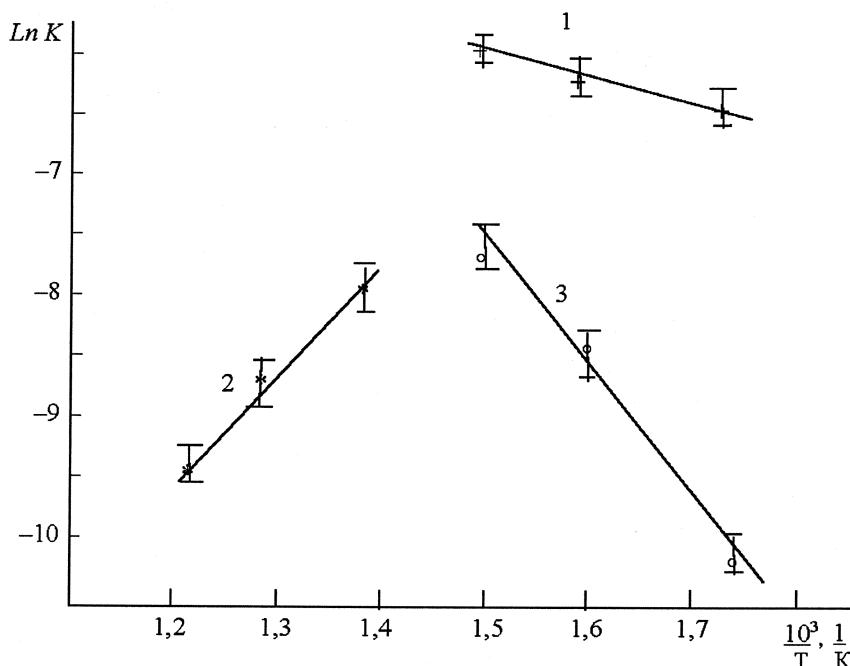


Рис. 5. Зависимость константы скорости (K, 1/С) распада вюстита от температуры: 1; 2 – нестехиометрический вюстит; 3 – стехиометрический вюстит

Наличие максимума на зависимости 1 объясняется положениями теории кристаллизации [14]. Кинетика распада будет определяться скоростью зародышеобразования (V_1) и линейной скоростью роста кристаллов (V_2) формирующихся фаз. Выражения для скоростей можно записать:

$$V_1 = k_1 \cdot \exp(-E_k / RT) \cdot \exp\{-B \cdot \sigma^2 / T (\Delta T)^2\}, \quad (1)$$

где k_1 , R , B – постоянные величины, E_k – энергия активации зародышеобразования, $\Delta T = (T_0 - T)$ – величина переохлаждения, σ – межфазное натяжение.

$$V_2 = k_2 \cdot \exp(-E_1 / RT) \cdot \exp(-D \cdot x^2 / T \cdot \Delta T), \quad (2)$$

где k_2 , R , D – постоянные величины, E_1 – энергия активации, x – межфазное натяжение на границах двумерного зародыша.

Первый множитель в уравнениях (1) и (2) представляет собой частоту колебаний активированного комплекса, а энергия активации или высота потенциального барьера – величина близкая к энергии активации диффузии частиц через границу раздела фаз. Второй множитель представляет собой вероятность возникновения центров кристаллизации (1) и вероятность образования двумерных зародышей в уравнении (2).

Скорость V_1 и V_2 зависит как от температуры отпуска T , так и от переохлаждения ΔT , причем при увеличении температуры значения скоростей возрастают, увеличение температуры ведет к снижению величины переохлаждения. Таким образом, зависимости (1) и (2) должны иметь экстремальный характер. Максимальные значения можно оценить из условий

$$dV_1 / dT = 0 \quad \text{и} \quad dV_2 / dT = 0.$$

При этом максимум V_1 должен наблюдаться при $T \geq T_0 / 3$, максимум V_2 при $T \geq T_0 / 2$, где T_0 – температура Шадрона.

Заключение

Возвращаясь к рис. 5, можно видеть, что максимумы скоростей V_1 и V_2 смещены в область температур менее 400 °С. При этом скорость распада с ростом температуры изменяется незначительно и только за счет роста коэффициента диффузии железа. При более высоких температурах скорость распада в большей степени будет определяться величиной переохлаждения ΔT , т. е. скоростью зародышеобразования новых фаз.

Литература

1. Ilchner, B. Ausscheidungshinetik in Wustit $Fe_{1-x}O$ / B. Ilchner, E. Mlitske // Act. Metallurg. – 1965, – V.13, N 7. – P. 885 – 867.
2. Chandron, G. Sur les premires recherches relatives instabilite du protoxyde fer / G. Chandron // Ann. Chim. – 1970. – Т. 5. – P. 234–239.
3. Лыкасов, А.А. Физико-химические свойства вюстита и его растворов / А.А. Лыкасов. – Свердловск: УНЦ АН СССР, 1987. – 227с.
4. Тепляков, Ю.Н. Распад вюстита и влияние его на коррозионную стойкость оксидированных сталей / Ю.Н. Тепляков // Известия вузов. Серия «Черная Metallургия» – 1988 – № 11. – С. 154–155.
5. Горелик, С.С. Рентгенографический и электронографический анализ / С.С. Горелик, А.Н. Расторгуев, Ю. А. Скоков – М.: Metallургия. 1970. – 368с.
6. Руководство по рентгенографическому исследованию материалов / под ред. В.А. Франк-Каменецкого. – Л.: Недра, 1975. – 399 с.
7. Benord, I. Decomposition du proboxyde de fet au cours de traitements revenu structure a haute temperature / I. Benord, T. Herot, I. Manenc // Ann. Chim., – 1970. – Т. 6. – P. 240 – 245.
8. Katsura, T. Yigh Pressure Synthesis of the Steciometric Compound FeO / T. Katsura, B. Iwasak, S. Kimura, // I. Syem-Phys. – 1976. – 286 p.
9. Hoffman, A. Der Zerfallsmechanismus des Wustite $Fe_{1-x}O$ unterhalb 570 °C / A. Hoffman // Z. Eitkrocyim. – 1959 – BD. 63, N 2. – P. 207 – 213.
10. Broussard, L. The Disproportion of Wustite / L. Broussard // J. Chem. Phys. – 1969. – V. 73, N 6. – P. 1848 – 1854.
11. Шабалина, О.К. К вопросу о максимуме скорости распада вюстита / О.К Шабалина, Г.И. Чуфаров // ДАН СССР. – 1962. – Т. 142, № 2.
12. Ковба, Л.М. Рентгенофазовый анализ / Л.М. Ковба, В.К. Трунов. – М.: МТУ, 1976. – 286 с.
13. Вагнер, В. Диффузия в оксидных полупроводниках / В. Вагнер // Атомная диффузия в полупроводниках – М.: Мир, 1975. – С. 613 – 675.
14. Жуховицкий, А.А. Физическая химия / А.А. Жуховицкий, Л.А. Шварцман. – М.: Metallургия, 1968. – 519 с.

Поступила в редакцию 12 сентября 2008 г.

**DISINTEGRATION OF THE WUSTITE, INTRANCE IN COMPOSITION
IRON OXIDATION**

Intention of work is study mechanism and cinetique disintegration of the wustite, intrance in composition iron oxidation with use methods hightemperature X-ray phase analysis. Puttung schamt disintegration, control factors, and puttung constantes velocity and energy activate process.

Keywords: wustite, disintegration, diffusion, kinetics.

Тепляков Юрий Николаевич – Cand. Sc. (Engineering), Associate Professor, Senior Research Scintist, Phisical Chemistry Department, South Ural State University.

Тепляков Юрий Николаевич – кандидат технических наук, доцент, старший научный сотрудник, кафедра физической химии, Южно-Уральский государственный университет.
e-mail: acf_aH@acf.susu.ac.ru.

Химия конденсированного состояния

УДК 548.314

КРИСТАЛЛОСТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЕКСАГОНАЛЬНЫХ A-La₂O₃, LaF₃ И LaCl₃

А.Г. Рябухин

На базе метаморфозы кристаллических сингоний в квазикубическую разработаны математические модели расчета ионных радиусов, межструктурных расстояний из параметров решеток трех различных гексагональных структур A-La₂O₃, LaF₃ и LaCl₃. Подтвержден размер радиуса $r(\text{La}^{3+}) = 1,11482(1)$.

Ключевые слова: кристаллохимия, соединения лантана.

Введение

Существует несколько соединений лантана, кристаллические структуры которых приняты за основные при классификации многих соединений лантаноидов, актиноидов и других веществ, содержащих трехзарядные катионы.

В работах [1, 2] представлена математическая модель расчета ионных радиусов, согласующаяся с имеющимися рентгеновскими измерениями параметров решеток веществ кубической сингонии в пределах точности их определений. Эта модель позволяла рассчитать ионные радиусы практически всех элементов в различных степенях окисления без использования каких-либо якобы экспериментальных опорных точек (ионные радиусы кислорода, фтора и других). Эти опорные точки в принципе не могут быть опорами в кристаллохимии, так как оценены рефрактометрически при исследовании водных растворов солей. Это несоответствие количественно доказано в [2, с. 41]. Рефрактометрия в 20-х гг. прошлого века позволяла оценивать размеры частиц с точностью до второго знака, то есть $\pm 0,05$ ангстрема. Известный кристаллохимик С.С. Бацанов отмечал [3, с. 128]: «...обычная точность вычислений межатомных расстояний ... составляет всего $\pm 0,05$ Å». Эта точность определяется точностью размеров, используемых ионных радиусов. Параметры многих решеток в настоящее время определены с точностью 10^{-5} Å, то есть в 1000 раз точнее, чем используемых суммированием псевдорadiусов ионов.

Уже одно это должно было заставить научный мир пересмотреть основы кристаллохимии. Однако, консерватизм и ретроградство всегда сильны.

Принципиально важным стало создание математической модели преобразования (метаморфозы) любой сингонии в квазикубические [4], что позволяет определять радиусы ионов, которые трудно рассчитать с достаточной точностью другими путями.

Совершенно ясна необходимость и актуальность поставленных проблем.

Результаты расчетов и их обсуждение

Линейные размеры выражаются в ангстремах (10^{-8} см).

Кубическая сингония. Соединения лантана с As, Sb, Bi

Благодаря большому теоретическому и практическому интересу к полупроводниковым материалам с высокой точностью измерены параметры решеток галлия и индия с As, Sb, Bi. Они кристаллизуются в структуре ZnS (сфалерит), $F\bar{4}3m-4$. В соответствии с [2, с. 17] структурная константа $\alpha = \frac{\sqrt{2}}{3}$; дебаевский радиус экранирования $r_D = 74,59312$.

Уравнением для расчета катионного радиуса (r_K) является [2, с. 12]

$$r_K = \left[\frac{r_p - r_A^\circ + (r_A^\circ)^2 r_D^{-1}}{2} \right] + \sqrt{\left(\frac{r_p - r_A^\circ + (r_A^\circ)^2 r_D^{-1}}{2} \right)^2 + r_p (r_A^\circ)^2 r_D^{-1}} . \quad (1)$$

Таблица 1
Ионные радиусы трехзарядного лантана

	As ³⁻	Sb ³⁻	Bi ³⁻
	1,89769 _{±1}	2,06176 _{±1}	2,10280 _{±1}
La ³⁺	6,1296	6,4880	6,5785
1,11482 _{±1}	6,12964	6,48800	6,57848

Здесь $r_p = \alpha a$; r_p – межструктурное расстояние; a – параметр решетки; r_A° – минимальный радиус аниона.

В табл. 1 приведены справочные данные и результаты расчетов. Под символами анионов – минимальные радиусы, полученные из параметров решеток соединений Ga и In [5]. Первой строкой приведены экспери-

ментальные величины [6], второй – расчетные по уравнению (1).

Оксид лантана C-La₂O₃

La₂O₃ кристаллизуется в двух интересующих нас структурах: C-La₂O₃ (кубическая, Mn₂O₃, Tl₂O₃, La₂O₃, Ia3-16) и A-La₂O₃ (ГПУ-1, P $\bar{3}$ m-1).

Параметр решетки C-La₂O₃ $a = 11,404$;

$$\alpha = \frac{2}{9}; r_D(\text{ZnS, сф}) \frac{8}{3\sqrt{3}} \cdot \sqrt{2} = 38,281201;$$

$$r_p = \frac{2}{9} 11,404 = 2,53422; r^\circ(\text{O}^{2-}) = 1,35806.$$

Расчет по уравнению (1) дает $r(\text{La}^{3+}) = 1,11482$.

Гексагональная сингония

Из анализа объемов элементарных кристаллических ячеек V, которые определяются чисто геометрически [6, с.103; 7, с. 18] следует, что ребро квазикуба $d = \sqrt[3]{V}$ [4]. В случае гексагональной сингонии (ГПУ):

$$d = \sqrt[3]{\frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c}. \quad (2)$$

Оксид лантана A-La₂O₃

Для A-La₂O₃ (это наиболее устойчивая структура сесквиоксида лантана до 2040 °C) приводятся $a = 3,9379$, $c = 6,1300$ [8].

Отсюда получаем $V = 82,3229$ и $d = 4,35018$. Структурная константа α включает «память» о правильной ГПУ и ГЦК

$$\alpha = \alpha_{\text{ГПУ}} \cdot \alpha_{\text{ГЦК}} = \sqrt{2}(\sqrt{2} - 1) = 0,585786.$$

Межструктурное расстояние (La–O) $r_p = \alpha d = 0,585786 \cdot 4,35018 = 2,54827$.

Дебаевский радиус для этой структуры, как следует из $z = 1$, будет соответствовать $r_D(\text{NaCl}) = 31,45393$ [1, 2]. Решение уравнения (1) дает $r(\text{La}^{3+}) = 1,11481$.

Таким образом, и в кубической, и в гексагональной структурах получаем практически одинаковый результат с разностью не $5 \cdot 10^{-2}$, а $1 \cdot 10^{-5}$.

Трифторид лантана LaF₃

LaF₃ кристаллизуется в гексагональной структуре ГПУ-6, P $\bar{3}$ c1 с параметрами $a = 7,186$, $c = 7,352$ [8]. $r^\circ(\text{F}^-) = 1,28960_{\pm 1}$ [1, 2].

$$V = 328,7845 \text{ и } d = 6,90193. \text{ Структурная константа } \alpha = \alpha_{\text{ГПУ}} \cdot \alpha_{\text{ГЦК}} = \frac{1}{2} \frac{\sqrt{2}}{2} = 0,3535534.$$

Межструктурное расстояние (La–F) $r_p = \alpha d = 0,3535534 \cdot 6,90193 = 2,44020$.

Дебаевский радиус основан на тетраэдрической компоненте $r_D(\text{ZnS, сф})$ и функции

$$f = 2\left(1 + \frac{4}{7}\right) = 3,142857.$$

$$r_D = 17,581767 \cdot 3,142857 = 55,256982.$$

Решение уравнения (1) дает $r(\text{La}^{3+}) = 1,11482$.

Трихлорид лантана LaCl₃

Это соединение кристаллизуется в структуре ГПУ-2, P $\bar{3}$ /m с параметрами $a = 7,4681$, $c = 4,3680$ [8]. $r^\circ(\text{Cl}^-) = 1,69182$ [1, 2].

$$V = 210,9762; d = 5,95312.$$

Структурная константа $\alpha = \alpha_{\text{ГПУ}} \cdot \alpha_{\text{ГЦК}} = \frac{2}{3} \left(\frac{4}{3}\right)^2 (\sqrt{2} - 1) = 0,49092$.

Межструктурное расстояние (La–Cl) в квазикубе $r_p = \alpha d = 0,49092 \cdot 5,95312 = 2,92251$.

Дебаевский радиус экранирования включает r_D (CsCl) и $f = 3(\sqrt{3} - 1) = 3,142857$ [1, 2].

$r_D = 40,053973$.

При решении уравнения (1) получаем $r(\text{La}^{3+}) = 1,11482$.

Одинаковость величин $r(\text{La}^{3+})$ позволяет утверждать, что расчеты по моделям корректно со-

гласуются с экспериментальными параметрами трех рассмотренных гексагональных структур.

Обобщенно результаты можно представить в форме таблицы (табл. 2).

Использование данных этой таблицы позволяет оперативно производить расчеты по уравнениям (1) и (2).

Таблица 2
Основные константы уравнений для расчета $r(K^+)$, $r_p(K^{3+}-A)$

Вещество, структура	Структурная константа, α	Дебаевский радиус, r_D
A-La ₂ O ₃ ГПУ-1, P $\bar{3}$ m-1	$\alpha = \sqrt{2}(\sqrt{2} - 1) = 0,585786$	31,45393
LaF ₃ ГПУ-6, P $\bar{3}$ c1	$\alpha = \frac{1}{2} \frac{\sqrt{2}}{2} = 0,3535534$	55,256982
LaCl ₃ ГПУ-2, P C_3/m	$\alpha = \frac{2}{3} \left(\frac{4}{3}\right)^2 (\sqrt{2} - 1) = 0,49092$	40,053973

ботах рассмотрим результаты расчетов применительно к соединениям лантаноидов и актиноидов.

Особенно важным является корректный расчет межструктурных расстояний r_p . Эти величины можно вычислить при известном радиусе катиона обратным расчетом с использованием тех же параметров и уравнений

$$r_p = r_K + \frac{r_K r_D r_A^{\circ}}{r_K r_D - (r_A^{\circ})^2} \quad (3)$$

Это позволяет кристаллохимию преобразовать из описательно-познавательной в естественно-научную. Иными словами, аналитически связать кристаллографию (рентгеноструктурный анализ) с термодинамикой. В [2] обоснована математическая модель расчета энтальпии кристаллической решетки $\Delta H_{\text{кр}}$

$$\Delta H_{\text{кр}} = a + b r_p^{-1} \quad (4)$$

Для веществ одинакового элементарного состава, кристаллизующихся в одинаковой структуре, «a» и «b» имеют специфические постоянные значения [2, 4].

Однако, это тема для ближайших работ.

Заключение

1. Разработаны методики для расчета ионных радиусов, межструктурных расстояний в квазикубах, объемов элементарных ячеек из параметров опорных гексагональных структур A-La₂O₃, LaF₃ и LaCl₃.

2. Показана возможность расчета межструктурных расстояний r_p , что связывает два раздела кристаллохимии: кристаллографию и термодинамику.

3. Подтверждено из расчетов параметров различных гексагональных структур численное значение ионного радиуса трехзарядного лантана 1,11482(1). Что позволяет использовать эту величину как опорную в различных расчетах кристаллических структур.

Литература

1. Ryabukhin, A.G. Effective ionic radii / A.G. Ryabukhin // Высокотемпературные расплавы. ЧГТУ–ЧНЦ УрО РАН. – 1996. – № 1. – С. 33–38.
2. Рябухин, А.Г. Эффективные ионные радиусы. Энтальпия кристаллической решетки. Энтальпия гидратации ионов. Монография / А.Г. Рябухин. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2000. – 115 с.
3. Бацанов, С.С. Экспериментальные основы структурной химии: справочное пособие / С.С. Бацанов. – М.: Изд-во стандартов, 1986. – 240 с.
4. Рябухин, А.Г. Математическая модель метаморфизма кристаллических структур в кубическую / А.Г. Рябухин. – Вестник ЮУрГУ, серия «Металлургия». – Вып. 9. – 2007. – С. 17–21.
5. Химическая энциклопедия. – М.: СЭ – БРЭ. – Т. 4. – 1995. – 693 с.
6. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л.И. Миркин; под ред. Я.С. Уманского. – М.: ГИФМЛ, 1961. – 863 с.
7. Матюшенко, Н.Н. Кристаллические структуры двойных соединений / Н.Н. Матюшенко. – М.: Metallurgia, 1969. – 303 с.
8. Химическая энциклопедия. – М.: СЭ – БРЭ. – Т. 2. – 1990. – 671 с.

Поступила в редакцию 26 мая 2009 г.

CRYSTALLOGRAPHIC PERFORMANCES HEXAGONAL A-La₂O₃, LaF₃ AND LaCl₃

Using model of metamorphoses of various structures into quasicubic, mathematical models of calculation of ionic radii, interstructural distances from parameters of lattices of three various hexagonal structures A-La₂O₃, LaF₃ and LaCl₃ designed. The size of radius $r(\text{La}^{3+}) = 1,11482(1)$ is confirmed.

Keywords: crystal chemistry, lanthanum compounds.

Ryabukhin Aleksandr Grigorevich – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Physical Chemistry Subdepartment, South Ural State University.

Рябухин Александр Григорьевич – доктор химических наук, профессор, кафедра физической химии, Южно-Уральский государственный университет.

e-mail: grox73@mail.ru

КРИСТАЛЛОХИМИЯ ДИХРОМАТОВ (VI) ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

О.Н. Груба, А.Г. Рябухин

В статье предложен комплексный подход к расчету кристаллографических и термодимических характеристик сходных соединений, кристаллизующихся в одинаковой структуре. Возможности методики проиллюстрированы на примерах дихроматов (VI) щелочных металлов и дихромата аммония. Результаты расчетов согласуются с известными экспериментальными данными.

Ключевые слова: кристаллохимия, дихроматы, радиус иона, энтальпия кристаллической решетки.

Введение

В настоящее время происходит интенсивное накопление экспериментальных данных о кристаллографических и термодимических свойствах различных веществ. Вместе с тем быстрое расширение круга химических соединений, находящихся применение в тех или других отраслях новой техники привело к тому, что экспериментальное определение термодимических параметров различных веществ не успевает удовлетворять все возрастающую потребность в новых данных, что и явилось предпосылкой к созданию разнообразных методов приближенных расчетов.

В работе предлагается целостный подход, позволяющий рассчитывать энергетические характеристики одноподобных соединений (в частности, энтальпию кристаллической решетки) как функцию структуры, подтверждая тот факт, что любое термодимическое свойство зависит от взаимодействия ионов, формирующих соединение.

В качестве объектов исследования выбраны дихроматы щелочных металлов и дихромат аммония, нашедшие самое широкое применение в различных отраслях. Однако, прежде всего, дихроматы щелочных металлов – это реагенты титриметрического метода определения восстановителей, а также катионов металлов, образующих малорастворимые хроматы, такие как Fe (II), W (III), Mo (III), Sn (II), Ti (III), V (IV), SO_3^{2-} , $Fe(CN)_6^{4-}$, а так же некоторых органических веществ (гидрохинона, аскорбиновой кислоты и др.). Дихромат аммония используется в качестве окислителя в органическом синтезе, отбеливателя для жиров, воска, парафина, консерванта для древесины; является компонентом светочувствительного слоя фотоматериалов, пиротехнических составов, исходным веществом для синтеза оксидов хрома, катализаторов, получения фоторезисторов.

Результаты расчетов и их обсуждение*Кристаллография*

Предложенная методика расчетов кристаллографических параметров [1] может быть корректно применена только для ряда сходных соединений, кристаллизующихся в одинаковой структуре. Проиллюстрируем методику на примере наиболее хорошо изученного соединения – дихромата калия $K_2Cr_2O_7$. В табл. 1 приведены использованные справочные данные.

Объем элементарной ячейки моноклинной сингонии из геометрических соображений рассчитывается как

$$V = a \cdot b \cdot c \cdot \sin \beta. \quad (1)$$

Представляя любую структуру производной от кубической [2], можно рассчитать параметр квазикубической решетки

$$d = \sqrt[3]{V}. \quad (2)$$

Для дихромата калия $V = 7,468 \cdot 7,350 \cdot 12,972 \cdot \sin 91,817 = 711,6745$; $d = \sqrt[3]{711,6745} = 8,92813$.

В соответствии с [3] расстояние между катионом и сложным анионом $Me_I^+ - Me_{II}O_n^-$

$$r_{p1} = \alpha_1 d. \quad (3)$$

Химия конденсированного состояния

Структурный фактор α_1 для дихроматов (VI) щелочных металлов и аммония, кристаллизующихся в одной и той же моноклинной сингонии, будет определяться как линейная комбинация структурных констант моноклинной и ОЦК структур: $\alpha_1 = \alpha_{\text{монокл}} \alpha_{\text{ГЦК}} = \frac{3}{8} \sqrt{2} = 0,53030$.

Таблица 1

Структурные характеристики дихроматов (VI) щелочных металлов и аммония

Me $r(\text{Me}^+)$ [2]	a, b, c, β [4–6]	V, ур. (1), d, ур. (2)	r_{p_1} , ур. (3)	r_{p_2} , ур. (4)	r_{p_3} , ур. (5)	$r(\text{Cr}^{6+})$, ур. (6)
1	2	3	4	5	6	7
Na 0,94880		553,0521 8,20834	4,35313			
K 1,33053	7,468 7,350 12,972 91,817	711,6745 8,92813	4,73486	3,40433	2,22370	0,53240
Rb 1,48148		781,9351 9,21277	4,88581			
Cs 1,68161		882,0127 9,59017	5,08594			
Fr 1,71438		899,1714 9,65193	5,11871			
NH_4^+ 1,46114	7,739 7,539 13,263 93,70	772,2115 9,17442	4,86547	3,40433	2,22370	0,53240

Межструктурное расстояние ($\text{K}^+ - \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) $r_{p_1} = 0,53030 \cdot 8,92813 = 4,73486$.

С другой стороны, межионное расстояние $r_{p_1} (\text{Me}_I^+ - \text{Me}_{II}\text{O}_n^-)$ должно складываться из радиусов двух ионов: катиона Me_I^+ и комплексного кислородсодержащего аниона $\text{Me}_{II}\text{O}_n^-$

$$r_{p_1} = r_{\text{K}^+} + r_{p_2} \quad (4)$$

В случае с дихроматом калия r_{K^+} – радиус катиона калия, r_{p_2} – минимальный радиус аниона $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Из уравнения (4) радиус дихромат-иона $r_{p_2} = 4,73486 - 1,33053 = 3,40433$. Полученная величина (по определению [1, 2]) – постоянна в любом дихромате, содержащем $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Это позволяет рассчитать r_{p_1} , d и V для любого дихромата вида $\text{Me}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, если только он кристаллизуется в рассмотренной структуре.

Расстояние $r_{p_3} (\text{Me}_{II} - \text{O})$ в кислородсодержащем анионе рассчитывается по уравнению

$$r_{p_3} = \alpha_2 r_{p_2} \quad (5)$$

Дихромат-анион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ построен из двух хромкислородных тетраэдров с общей вершиной по атому кислорода. Расстояние r_{p_3} ($\text{Cr}^{6+}-\text{O}^{2-}$) в любом из двух тетраэдров рассчитывается по уравнению (5). Структурный фактор α_2 для рассматриваемых дихроматов (VI) определяется комбинацией структурных констант моноклинной и ОЦК структур $\alpha_2 = \alpha_{\text{монокл}} \alpha_{\text{ОЦК}} =$

$$= \frac{\sqrt{6}}{5} \left(\frac{2\sqrt{3}}{3} \right)^2 = 0,653197.$$

Тогда, $r_{\text{p}_3} = 0,653197 \cdot 3,40433 = 2,22370$. Эта величина также остается практически постоянной в ионе $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Радиус катиона Me_{II}^+ в металлкислородном анионе вычисляется по уравнению [6]:

$$r_{\text{Me}^+} = \left[\frac{r_{\text{p}_3} - r_{\text{O}^{2-}} + (r_{\text{O}^{2-}})^2 r_{\text{D}}^{-1}}{2} \right] + \sqrt{\left(\frac{r_{\text{p}_3} - r_{\text{O}^{2-}} + (r_{\text{O}^{2-}})^2 r_{\text{D}}^{-1}}{2} \right)^2 - r_{\text{p}_3} (r_{\text{O}^{2-}})^2 r_{\text{D}}^{-1}}. \quad (6)$$

В расчетах за дебаевский радиус экранирования принят $r_{\text{D}} (\text{ZnS}, \text{сф}) = 17,581767 \cdot \text{Å}$.

Радиус катиона Cr^{6+} в дихромат-ионе, рассчитанный по уравнению (6), равен $r_{\text{Cr}^{6+}} = 0,53240$.

Эта величина практически совпадает с рассчитанной ранее для хроматов щелочных и щелочно-земельных металлов [7].

Аналогичным образом были проведены расчеты и по другим дихроматам. Дихроматы (VI) щелочных металлов (Na, K, Rb, Cs, Fr) и NH_4^+ кристаллизуются в моноклинной сингонии (структура $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, C2/c-4), поэтому для всех рассмотренных в предлагаемой работе соединений структурные константы остаются теми же. В табл. 1 представлены результаты расчетов.

В результате проведенных расчетов получены отсутствующие в справочной литературе данные о кристаллографических характеристиках дихроматов (VI) Rb, Cs и Fr.

О внешней согласованности результатов говорит тот факт, что полученное значение радиуса иона хрома Cr^{6+} в дихроматах практически совпадает со средней величиной в монохроматах щелочных и щелочноземельных металлов. Тем самым подтверждается одно из основных положений модели эффективных ионных радиусов [1] о недеформируемости катионов.

Особое значение имеют полученные величины межструктурных расстояний r_{p_1} ($\text{Me}^+ - \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), так как именно они лежат в основе расчетов энтальпий кристаллических решеток, энтальпий взаимодействия, энтальпий образования сложных ионов.

Термохимические расчеты

В математической модели расчета термохимических характеристик кристаллических веществ [1] предложено уравнение, представляющее энтальпию кристаллической решетки соединения $\Delta H_{\text{кр}}$ как величину, состоящую из двух слагаемых

$$\Delta H_{\text{кр}} = \Delta H_0 + \Delta H_{\text{вз}} = 114,174 z_{\text{к}}^2 z_{\text{а}}^2 f_1 + \frac{103,7074 A_{\text{M}} z_{\text{к}} z_{\text{а}} K}{r_{\text{p}_1}} f_2. \quad (7)$$

Здесь ΔH_0 , $\Delta H_{\text{вз}}$ – энтальпия начала отсчета экспериментальных величин и энтальпия взаимодействия между структурными частицами соответственно. Числовые коэффициенты ($\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) – комбинации фундаментальных физических констант [1]; $z_{\text{к}}$, $z_{\text{а}}$ – степени окисления (зарядности катиона и аниона); A_{M} – число Маделунга конечной структуры (квазикубической); K – координационное число; f_1 и f_2 – структурные коэффициенты; r_{p_1} – межионное расстояние $\text{Me}_1 - \text{Me}_{\text{II}}\text{O}_n$. Последняя величина однозначно рассчитывается по модели эффективных ионных радиусов [1].

С другой стороны, согласно классическому определению

$$\Delta H_{\text{кр}}(\text{КА}) = \Delta_f H^\circ(\text{K}^+, \text{r}) + \Delta_f H^\circ(\text{A}^-, \text{r}) - \Delta_f H^\circ(\text{КА}, \text{k}). \quad (8)$$

Совместное решение уравнений (7) и (8) позволяет рассчитать энтальпию образования практически любого аниона, находящегося в газообразном состоянии.

Химия конденсированного состояния

В табл. 2 приведены исходные справочные данные и результаты расчетов термодинамических характеристик дихроматов щелочных металлов и аммония.

Методику расчетов термодинамических характеристик дихроматов щелочных металлов и аммония, кристаллизующихся в моноклинной сингонии, рассмотрим на примере дихромата калия $K_2Cr_2O_7$.

Таблица 2

Термические характеристики дихроматов щелочных металлов и аммония

Me	$\Delta_f H^\circ(Me^+, r)$, [8]	$-\Delta_f H^\circ(Me_2Cr_2O_7)$, [9]	r_{p1} , (табл. 1)	$\Delta H_{вз}$, ур. (9)	$\Delta H_{кр}$, ур. (9)	$\Delta_f H^\circ(Cr_2O_7^{2-}, r)$, ур. (10)
1	2	3	4	5	6	7
Na	609,542	1 982,800±5,359	4,35313	1 359,507	4 569,823	1 367,663
K	514,007	2 061,875±2,636	4,73486	1 249,904	4 460,220	1 370,331
Rb	490,129	2 072,795*	4,88581	1 211,232	4 421,598	
Cs	458,402	2 089,490±2,929	5,08594	1 163,618	4 373,934	1 367,640
Fr	455,235	2 087,474*	5,11871	1 156,173	4 366,489	
NH_4^+	644,906	1 810,0	4,86547			

Переходу от моноклинной структуры (C2/c-4), характерной для всех бихроматов щелочных металлов и аммония, к квазикубической отвечают переходные структурные коэффициенты

$$f_1 = f_{\text{монокл}} f_{\text{ГЦК}} = 6 \left(\sqrt{2} - 1 \right) \cdot \frac{\sqrt{2}}{2} = 1,757359 \text{ и } f_2 = f_{\text{монокл}} \frac{f_{\text{ОЦК}}}{f_{\text{ГЦК}}} = \frac{4}{3} \cdot \frac{4\sqrt{2}}{3\sqrt{3}} = 1,451550.$$

Тогда, первое слагаемое в уравнении (7) для рассматриваемой группы соединений равно $\Delta H_0 = 114,174 \cdot 2 \cdot 1^2 \cdot 2^2 \cdot 1,757359 = 3210,316$.

Так как анион $Cr_2O_7^{2-}$ состоит из двух хромкислородных тетраэдров, соединенных атомом кислорода, то число Маделунга соответствует тетраэдрической структуре $A_M = 1,63806$. Тогда, энтальпия межструктурного взаимодействия ионов Me^+ и $Cr_2O_7^{2-}$ может быть определена как

$$\Delta H_{вз} = \frac{1}{r_{p1}} (103,7074 \cdot 1,63806 \cdot 2 \cdot 1 \cdot 2 \cdot 6 \cdot 1,45155) = 5818,1046 \frac{1}{r_{p1}}.$$

Окончательно уравнение (7) применительно к бихроматам щелочных металлов и аммония будет выглядеть следующим образом:

$$\Delta H_{кр} = 3210,316 + 5818,1046 \frac{1}{r_{p1}}. \quad (9)$$

Скомбинировав уравнения (8) и (9), получим

$$\Delta_f H^\circ(Cr_2O_7^{2-}, r) = \left(3210,316 + 5818,1046 \frac{1}{r_{p1}} \right) - 2\Delta_f H^\circ(Me^+, r) + \Delta_f H^\circ(Me_2Cr_2O_7, k). \quad (10)$$

Результаты расчетов по уравнениям (9) и (10) приведены в табл. 2. Величины $\Delta_f H^\circ(Cr_2O_7^{2-}, r)$, приведенные в колонке 7 табл. 2, свидетельствуют о внутренней согласованности результатов расчетов. Среднее значение энтальпии образования газообразного дихромат-иона, определенное по данным для трех бихроматов, составило $\Delta_f H^\circ(Cr_2O_7^{2-}, r) = 1368,545 \pm 1,191$. Это, в свою очередь, позволяет считать, что величины $\Delta_f H^\circ(Me_2Cr_2O_7)$ для дихроматов рубидия и франция, полученные по уравнению (10), являются достаточно надежными.

Заключение

1. В работе показана возможность расчета кристаллографических и термодинамических характеристик в ряду однотипных соединений, кристаллизующихся в одинаковой структуре.

2. Используя модели ионных радиусов и метаморфозы различных структур в квазикубическую, проведены расчеты неизвестных ранее кристаллографических характеристик (параметр

* Величина, рассчитанная авторами по предлагаемой методике.

решетки d , объем элементарной ячейки V , межструктурные расстояния) дихроматов рубидия, цезия и франция.

3. Рассчитанное значение радиуса иона хрома Cr^{6+} в дихромат-ионе практически совпадает со средней величиной, полученной ранее для монохроматов щелочных и щелочноземельных металлов, что свидетельствует о внешней согласованности расчетов.

4. По данным для трех бихроматов впервые определено среднее значение энтальпии образования газообразного дихромат-иона $\Delta_f H^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{г}) = 1368,545 \pm 1,191$.

5. На основании модели расчета термодимических характеристик кристаллических веществ рассчитаны энтальпия взаимодействия, энтальпия кристаллической решетки бихроматов щелочных металлов и аммония, а также неизвестные ранее энтальпии образования бихроматов рубидия и франция.

Литература

1. Рябухин, А.Г. Эффективные ионные радиусы. Энтальпия кристаллической решетки. Энтальпия гидратации ионов: монография / А.Г. Рябухин. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2000. – 115 с.
2. Рябухин, А.Г. Математическая модель метаморфизма кристаллических структур в кубическую / А.Г. Рябухин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – Вып. 9. – 2007. – С. 17–21.
3. Рябухин, А.Г. Эффективные ионные радиусы структурных составляющих шпинелей / А.Г. Рябухин // Высокотемпературные расплавы. ЧГТУ–ЧНЦ УрО РАН. – 1996. – № 1. – С. 39–41.
4. Справочник химика / под ред. Б.П. Никольского. – Л.: Химия, 1971. – Т. 1. – 1071 с.
5. Химическая энциклопедия. – М.: СЭ – БРЭ. – Т. 4. – 1995. – 693 с.
6. Миркин, Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л.И. Миркин; под ред. Я.С. Уманского – М.: ГИФМЛ, 1961. – 863 с.
7. Рябухин, А.Г. Кристаллохимия хроматов щелочных и щелочноземельных металлов / А.Г. Рябухин, О.Н. Груба // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2009. – Вып. 1. №12(145). – С. 55–60.
8. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справочное издание: в 4 т. / под ред. В.П. Глушко. – М.: Наука, 1982. – Т. IV, кн. 2. – 559 с.
9. Термические константы веществ: справочник в 10 ч. / под ред. В.П. Глушко. – М.: АН СССР, ВИНТИ. – Ч. 9. – 1979. – 574 с.

Поступила в редакцию 26 мая 2009 г.

CRYSTAL CHEMISTRY OF DICHROMATS (VI) ALKALINE METALS

The opportunity of calculation of crystallographic and thermochemical parameters in series of the compounds crystallizing in same structure is surveyed. Opportunities of a procedure are illustrated on instances of dichromats (VI) alkaline metals and a dichromate of ammonium. Results of calculations are compounded with known experimental data.

Keywords: crystal chemistry, dichromate, radii of ion, enthalpy of formation.

Gruba Oksana Nikolaevna – Cand. Sc. (Chemistry), Associate Professor, Analytical Chemistry Subdepartment, South Ural State University.

Груба Оксана Николаевна – кандидат химических наук, доцент, кафедра аналитической химии, Южно-Уральский государственный университет

Ryabukhin Aleksandr Grigorevich – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Physical Chemistry Subdepartment, South Ural State University.

Рябухин Александр Григорьевич – доктор химических наук, профессор, кафедра физической химии, Южно-Уральский государственный университет

e-mail: grox73@mail.ru

АСПЕКТЫ СОВРЕМЕННОЙ КРИСТАЛЛОХИМИИ

А.Г. Рябухин

На примерах сульфатов щелочных и щелочно-земельных металлов показаны возможности комплексного использования математических моделей эффективных ионных радиусов, энтальпии кристаллической решетки и квазикубической сингонии для получения согласующихся с экспериментальными данными структурных и термодимических характеристик молекул и их компонентов. По данным для девяти сульфатов рассчитана $\Delta_f H^\circ(\text{SO}_4^{2-}, \text{г}) = 982,65 \pm 1,26 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

Ключевые слова: кристаллохимия, сульфаты.

Введение

Кристаллохимия (структурная химия) *a priori* базировалась и продолжает базироваться на типах химических связей – «ионной, гомеоплярной, металлической и ван-дер-ваальсовой» [1–3], то есть на «углубленном изучении зависимостей кристаллической структуры от типа химической связи» [1]. Однако, деление связей на типы является условным, хотя и принятым.

Существование атомов, простых и сложных ионов и других частиц установлено экспериментально, как и существование атомных ядер, электронов и так далее. Взаимодействие между частицами, приводящее к образованию новых субстанций, является электромагнитным. Это взаимодействие приводит к образованию химической связи и количественно определяется изменением энтальпии процесса. В любом случае, присутствует и является определяющей – электростатика. В соответствии с уравнением Кулона решающая роль (при прочих равных условиях) принадлежит расстоянию, в частности, межструктурному. Таким образом, снова возникает проблема ионных радиусов.

В кристаллохимии, металловедении, металлургии используют ионные радиусы по Гольдшмиту, Полингу, Шеннону и др. При этом за якобы экспериментально определенный радиус иона кислорода в различных системах (их 11), принят $r(\text{O}^{2-}) = (1,32 \dots 1,46) \cdot 10^{-8} \text{ см}$ как основа для круговых расчетов радиусов других ионов. Произвольность выбора очевидна, тем более, что Вазшерн оценил ионные радиусы O^{2-} , F^- и др. рефрактометрией водных растворов. Их же используют как кристаллографические. Принято считать, что все ионы недеформируемые и сумма радиусов противоионов (по знакам зарядов) дает межструктурное расстояние (прямая аддитивность). В таблицах систем ионных радиусов их размеры приводят с точностью до второго знака после запятой (параметры решеток большого числа веществ рентгенографически определены с точностью до пятого знака, то есть в 10^3 раз точнее), что само указывает на невозможность использования этих радиусов даже для полуколичественных расчетов. Они только указывают на тенденции. О точности таких расчетов говорит один их апологетов «классической» кристаллохимии С.С. Бацанов [3]: «...в любой системе... колебания ионных радиусов составляют $\pm 0,05 \text{ \AA}$, что и есть обычная точность вычислений межатомных расстояний». Такие большие отклонения ведут, например, при расчетах «энергии кристаллической решетки» [3, с. 48] к отклонениям $\pm 10 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ даже для галидов щелочных металлов, что выходит далеко за пределы экспериментальных данных.

В 1996 г. мной опубликованы работы [4, 5], позволившие решить проблему ионных радиусов без использования, принятых за экспериментальные, радиусов каких-либо ионов и прямой аддитивности. В 2000 г. концепция была развита применительно к сложным ионам и их фрагментам для веществ, кристаллизующихся в кубической сингонии [6]. Здесь же была представлена математическая модель расчета энтальпии кристаллической решетки (кубическая сингония). Результаты расчетов согласуются с экспериментальными термодимическими свойствами веществ и их компонентов. В 2007 г. была закончена работа над созданием математической модели преобразования любой сингонии в квазикубическую [7]. Этим завершается один из аспектов современной кристаллохимии.

Рассмотрим возможности этих трех моделей на примерах сульфатов щелочных и щелочно-земельных металлов. В представленных расчетах расстояние выражается в ангстремах (10^{-8} см), энтальпия – в кДж·моль $^{-1}$.

Результаты расчетов и их обсуждение

Кристаллография

Структурные характеристики

Сульфаты щелочных металлов

Сульфаты K, Rb, Cs и Fr кристаллизуются в ромбической сингонии (структура K_2SO_4 , R $_{\text{пam-4}}$). В табл. 1 приведены исходные (справочные) данные и результаты расчетов структурных величин.

Таблица 1
Структурные характеристики сульфатов щелочных металлов

№ п/п	Me, r_{Me^+} , [6]	a, b, c, [8]	V, ур. (1); d, ур. (2)	r_{p1} , ур. (3)	r_{p2} , ур. (6)	r_{p3} , ур. (8)	$r(\text{S}^{6+})$, ур. (9)
	1	2	3	4	5	6	7
1	K 1,33053	5,733 10,014 7,422	426,09896 7,52494	3,66569	2,33516	1,75137	0,31004
2	Rb 1,48148	5,949 10,391 7,780	480,92894 7,834478	3,81663	2,33515	1,75136	0,31003
3	Cs 1,68161	6,244 10,920 8,222	560,61272 8,24558	4,01674	2,33513	1,75135	0,31001
4	Fr 1,71431		574,4241 8,31274	4,04946			

Рассмотрим методику расчетов структурных характеристик на примере Rb_2SO_4 .

Объем элементарной ячейки ромбической сингонии [9, 10]:

$$V = a \cdot b \cdot c = 5,949 \cdot 10,391 \cdot 7,780 = 480,92894. \quad (1)$$

Параметр квазикуба [7]:

$$d = \sqrt[3]{V} = \sqrt[3]{480,92894} = 7,834478. \quad (2)$$

Межструктурное расстояние (в рассматриваемом случае – $\text{Rb}^+ - \text{SO}_4^{2-}$) по определению [6]:

$$r_{\text{p1}} = \alpha_1 d. \quad (3)$$

Объемная структурная постоянная [7]:

$$\alpha_1 = \alpha_{\text{1ромб}} \cdot \frac{\alpha_{\text{ГЦК}}}{\alpha_{\text{ОЦК}}} = \frac{3\sqrt{2}}{8} \cdot \frac{3\sqrt{3}}{4\sqrt{2}} = 0,487139. \quad (4)$$

Отсюда $r_{\text{p1}} = 0,487139 \cdot 7,834478 = 3,81663$. Величина r_{p1} играет решающую роль в модели энтальпии кристаллической решетки [7].

В модели эффективных ионных радиусов [6]:

$$r_{\text{A}} = r_{\text{p1}} - r_{\text{K}}; \quad (5)$$

$$r(\text{SO}_4^{2-}) = r_{\text{p2}} = r_{\text{p1}} - r_{\text{K}} = 3,81663 - 1,48148 = 2,33515. \quad (6)$$

Самостоятельный фрагмент SO_4^{2-} имеет тетраэдрическое строение, расстояние $r(\text{S-O}) = r_{\text{p3}} = \alpha_2 \cdot r_{\text{p2}}$. Структурная константа α_2

Химия конденсированного состояния

$$\alpha_2 = \alpha_{\text{тетр}} \alpha_{\text{ГЦК}} = \frac{3\sqrt{2}}{8} \sqrt{2} = \frac{3}{4} = 0,75. \quad (7)$$

Тогда,

$$r_{p_3} = 0,75 \cdot 2,33515 = 1,75136. \quad (8)$$

Полученные данные позволяют рассчитать радиус $r(S^{6+})$. Минимальный радиус аниона кислорода $r^\circ(O^{2-}) = 1,35806$ [6], дебаевский радиус экранирования $r_D = r_{D \text{ ZnS}} \cdot f = 17,581767 \cdot 4 \cdot (\sqrt{3} - 1) = 102,965974$ [6].

$$r(S^{6+}) = \left[\frac{r_{p_3} - r^\circ(O^{2-}) + (r^\circ(O^{2-}))^2 r_D^{-1}}{2} \right] + \sqrt{\left(\frac{r_{p_3} - r^\circ(O^{2-}) + (r^\circ(O^{2-}))^2 r_D^{-1}}{2} \right)^2 - r_{p_3} (r^\circ(O^{2-}))^2 r_D^{-1}} =$$

$$= \frac{1,75136 - 1,35806 + 0,017912}{2} + \sqrt{0,205606^2 - 1,75136 \cdot 0,017912} = 0,31003. \quad (9)$$

Аналогичные расчеты проведены для остальных сульфатов и помещены в строках 1–3, колонки 5–7. Согласие результатов внутри колонок хорошее. Постоянство величины r_{p_2} позволяет вычислить r_{p_1} , d и V , как это показано для Fr_2SO_4 (строка 4).

Исходя из модели эффективных ионных радиусов [6] в любых сульфатах $r_{p_2} = 2,33515$, $r_{p_3} = 1,75135$ и $r(S^{6+}) = 0,31003$ должны быть равными этим величинам или близкими к ним.

Сульфаты щелочно-земельных металлов

Сульфаты Ca, Sr, Ba и Ra тоже кристаллизуются в ромбической сингонии, но в другой структуре (структура $BaSO_4$, Pbnm-4). Исходные (справочные) величины и результаты вычислений приведены в табл. 2. Методика расчетов аналогичная, но структурные константы (коэффициенты) другие. В качестве примера рассмотрим $SrSO_4$.

Таблица 2
Структурные характеристики сульфатов щелочно-земельных металлов

№ п/п	Me, $r_{Me^{2+}}$, [6]	a, b, c, [8]	V, ур. (1); d, ур. (2)	r_{p_1} , ур. (3)	r_{p_2} , ур. (14)	r_{p_3} , ур. (16)	$r(S^{6+})$, ур. (9)
	1	2	3	4	5	6	7
1	Ca 1,01202		282,34302 6,56033	4,99835	3,98633		
2	Sr 1,15779	5,393 8,336 6,846	307,76910 6,75163	5,14410	3,98631	1,75135	0,31001
3	Ba 1,35105	5,443 8,851 7,136	343,78389 7,00533	5,33740	3,98635	1,75137	0,31004
4	Ra 1,38263		349,91974 7,04676	5,36896	3,98633		

Объем элементарной ячейки $SrSO_4$

$$V = a \cdot b \cdot c = 5,393 \cdot 8,336 \cdot 6,846 = 307,76910. \quad (10)$$

Параметр квазикубической решетки

$$d = \sqrt[3]{V} = \sqrt[3]{307,76910} = 6,75163. \quad (11)$$

Объемная структурная константа α_1

$$\alpha_1 = \alpha_{\text{ромб}} \alpha_{\text{тетр}} \alpha_{\text{ОЦК}} = \frac{4}{7} \frac{8}{3\sqrt{3}} \frac{\sqrt{3}}{2} = 0,761905. \quad (12)$$

Межструктурное расстояние ($\text{Sr}^{2+} - \text{SO}_4^{2-}$)

$$r_{p1} = \alpha_1 d = 0,761905 \cdot 6,75163 = 5,14410. \quad (13)$$

Радиус аниона SO_4^{2-}

$$r_{p2} = r_{p1} - r_K = 5,14410 - 1,15779 = 3,98631. \quad (14)$$

Объемная структурная константа α_2

$$\alpha_2 = \alpha_{\text{тетр}} \alpha_{\text{ГЦК}} = \frac{3}{2} (\sqrt{2} - 1) \sqrt{2} = 0,439340. \quad (15)$$

Межструктурное расстояние (S-O)

$$r_{p3} = \alpha_2 \cdot r_{p2} = 0,439340 \cdot 3,98631 = 1,75134. \quad (16)$$

По уравнению (9) находим радиус катиона серы (VI) в составе сульфат-иона $r(\text{S}^{6+}) = 0,31003$.

Такие же расчеты проведены для других сульфатов. Постоянство величин внутри колонок 5–8 позволяет рассчитать r_{p1} , d и V сульфатов кальция и радия (колонки 3 и 4).

Из сравнения результатов расчетов в табл. 1 и 2 видно, что $r(\text{SO}_4^{2-}) = 2,33515$ (2), $r(\text{S}^{6+} - \text{O}^{2-}) = 1,75136$ (1), $r(\text{S}^{6+}) = 0,31003$ (2). Эти константы должны входить в расчетные уравнения для любых сульфатов, независимо от их состава и структур, что позволяет производить расчеты предсказательного характера.

Термохимические расчеты

В основе модели расчета энтальпии разрушения кристаллической решетки $\Delta H_{\text{кр}}$ лежит уравнение [6, 7]:

$$\Delta H_{\text{кр}} = \Delta H_0 + \Delta H_{\text{вз}} = 114,174 z_K^2 z_a^2 f_1 + \frac{103,7074 A_M z_K z_a K}{r_p} f_2. \quad (17)$$

По определению энтальпия кристаллической решетки

$$\Delta H_{\text{кр}}(K_y A_z) = y \Delta_f H^\circ(K^{+z}, r) + z \Delta_f H^\circ(A^{y-}, r) - \Delta_f H^\circ(K_y A_z, k). \quad (18)$$

Исторически сложилось, что по уравнению (18) рассчитывается «энтальпия кристаллической решетки». Фактически – это энтальпия разрушения кристаллической решетки (или образования – с обратным знаком). Обычно одно из слагаемых неизвестно, тем более, если вещество содержит сложные структурные частицы (катионы, анионы). В нашем случае – это тетраэдрические сульфат-ионы.

Сульфаты щелочных металлов

Константы f_1 и f_2 «хранят память» исходной структуры (ромбическая, K_2SO_4) и квазикубической, то есть являются комбинацией их характеристик [7]:

$$f_1 = \alpha_{\text{ромб}} \alpha_{\text{куб}} = 2\sqrt{3} \cdot \frac{\sqrt{2}}{2} = 2,44949;$$

$$f_2 = \frac{\alpha_{\text{ОЦК}}}{\alpha_{\text{ГЦК}}} = \frac{4\sqrt{2}}{3\sqrt{3}} = 1,088662.$$

После подстановки констант для энтальпии нулевого уровня, получим:

$$\Delta H_0 = 114,174 \cdot 2 \cdot 1^2 \cdot 2^2 \cdot 2,44949 = 2237,344.$$

Энтальпия взаимодействия ($A_M = A_M(\text{ZnS, сф}) = 1,63806$):

$$\Delta H_{\text{вз}} = \frac{1}{r_p} (103,7074 \cdot 1,63806 \cdot 2 \cdot 1 \cdot 2 \cdot 6 \cdot 1,0886621) = \frac{4438,5784}{r_p}.$$

Окончательно уравнение (17) принимает аналитическую форму:

$$\Delta H_{\text{кр}} = 2237,344 + \frac{4438,5784}{r_p}. \quad (19)$$

Результаты расчетов по уравнениям (18, 19) и исходные (справочные) данные представлены в табл. 3.

Химия конденсированного состояния

В колонках 5 и 6 табл. 3 приведены впервые вычисленные величины энтальпий разрушения кристаллических решеток и энтальпий межструктурных взаимодействий сульфатов щелочных металлов.

Полученные значения стандартной энтальпии образования газообразного сульфат-иона по данным для четырех сульфатов (колонка 7) хорошо согласуются между собой $\Delta_f H^\circ(\text{SO}_4^{2-}, \text{г}) = 982,809 \pm 0,668$. Это подтверждает корректность расчетов по моделям энтальпии кристаллической решетки, ионных радиусов и метаморфозы сингоний в квазикубическую.

Таблица 3

Термические характеристики сульфатов щелочных металлов

№ п/п	Me	r_{p1} , (табл. 1)	$\Delta_f H^\circ(\text{Me}^+, \text{г})$, [10]	$-\Delta_f H^\circ(\text{Me}_2\text{SO}_{4,\text{к}})$, [10]	$\Delta H_{\text{вз}}$, ур. (19)	$\Delta H_{\text{кр}}$, ур. (19)	$\Delta_f H^\circ(\text{SO}_4^{2-}, \text{г})$, ур. (18)
	1	2	3	4	5	6	7
1	Na	3,28395	609,542	1 387,9	1 351,597	3 588,941	981,957
2	K	3,66569	514,007	1 437,7	1 210,844	3 448,188	982,474
3	Rb	3,81663	490,129	1 435,9	1 162,957	3 400,301	984,143
4	Cs	4,01674	458,402	1 442,9	1 105,020	3 342,364	982,660
5	Fr	4,04946	455,235	1 440,2	1 096,091	3 333,720	982,765

Впервые предсказаны данные для сульфата франция.

Сульфаты щелочно-земельных металлов

Сульфаты щелочно-земельных металлов также кристаллизуются в ромбической сингонии, но в отличие сульфатов щелочных металлов в структуре BaSO_4 . Поэтому структурные коэффициенты f_1 и f_2 в уравнении (17) будут другими:

$$f_1 = \alpha_{\text{ромб}} \cdot \frac{\alpha_{\text{ОЦК}}}{\alpha_{\text{ГЦК}}} = \frac{4}{7} \cdot \frac{4\sqrt{2}}{3\sqrt{3}} = 0,622093;$$

$$f_2 = \alpha_{\text{ромб}} \alpha_{\text{ОЦК}} = \frac{8}{3} \cdot \sqrt{3} = 4,618802.$$

В аналитической форме уравнение (17) принимает вид:

$$\Delta H_{\text{кр}} = 114,174 \cdot 2^2 \cdot 2^2 \cdot 0,622093 + \frac{1}{r_{\text{p}}} (103,7074 \cdot 1,63806 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 6 \cdot 4,618802);$$

$$\Delta H_{\text{кр}} = 568,214 + \frac{18831,293}{r_{\text{p}}}. \quad (20)$$

Справочные данные и результаты расчетов по уравнению (20) приведены в табл. 4. Впервые вычислены энтальпии кристаллических решеток и энтальпии межструктурных взаимодействий сульфатов щелочно-земельных металлов (колонки 5 и 6).

Таблица 4

Термические характеристики хроматов щелочно-земельных металлов

№ п/п	Me	r_{p1} , (табл. 2)	$\Delta_f H^\circ(\text{Me}^{2+}, \text{г})$, [11]	$-\Delta_f H^\circ(\text{MeSO}_{4,\text{к}})$, [11, 12]	$\Delta H_{\text{вз}}$, ур. (20)	$\Delta H_{\text{кр}}$, ур. (20)	$\Delta_f H^\circ(\text{SO}_4^{2-}, \text{г})$, ур. (18)
	1	2	3	4	5	6	7
1	Ca	4,99835	1 919,167± ±0,837	1 436,283±0,837	3 767,502	4 335,716	980,265
2	Sr	5,14410	1 789,625± ±2,092	1 458,961±1,381	3 660,756	4 228,969	980,383
3	Ba	5,33740	1 653,140± ±2,929	1 459,0	3 528,177	4 096,391	984,757
4	Ra	5,36897	1 621,023± ±8,368	1 474,9	3 507,431	4 075,675	979,722

Из данных (колонка 7) следует хорошее соответствие величин стандартной энтальпии образования сульфат-иона в газообразном состоянии $\Delta_f H^\circ(\text{SO}_4^{2-}, \text{г}) = 981,351 \pm 1,820$. В этом случае можно констатировать согласие расчетов по уравнению (20) с имеющимися экспериментальными данными для ионов и сульфатов щелочноземельных металлов. Из семи проведенных вычислений следует, что $\Delta_f H^\circ(\text{SO}_4^{2-}, \text{г}) = 982,184 \pm 1,162$.

Анализ данных табл. 3 и 4 показал, что о прочности межструктурных связей в веществах, содержащих сложные компоненты и кристаллизующихся в одинаковой структуре, необходимо судить из сравнения величин энтальпий взаимодействия кристаллических решеток.

Заключение

1. Показано на примерах сульфатов щелочных и щелочно-земельных металлов, кристаллизующихся в ромбической сингонии, но разных структурах, что расчеты по разработанным математическим моделям ионных радиусов, энтальпии кристаллической решетки и метаморфозы различных структур в квазикубическую адекватны экспериментальным данным.

2. Впервые получены численные значения энтальпии кристаллических решеток, энтальпии межструктурного взаимодействия девяти сульфатов щелочных и щелочно-земельных металлов (Na, K, Rb, Cs, Fr и Ca, Sr, Ba, Ra).

3. Разработанные методики обладают предсказательностью и позволяют рассчитывать энтальпии образования сложных структурных единиц вещества. Это показано на примере сульфат-иона: $\Delta_f H^\circ(\text{SO}_4^{2-}, \text{г}) = 981,184 \pm 1,162$.

Литература

1. Эванс, Р.К. Введение в кристаллохимию / Р.К. Эванс. – М.-Л.: Госхимиздат, 1948. – 367 с.
2. Кребс, Г. Основы кристаллохимии неорганических соединений / Г. Кребс. – М.: Мир, 1971. – 304 с.
3. Бацанов, С.С. Экспериментальные основы структурной химии / С. С. Бацанов. – М.: Изд. Стандартов, 1986. – 239 с.
4. Ryabukhin, A.G. Effective ionic radii / A.G. Ryabukhin // *Высокотемпературные расплавы. ЧГТУ–ЧНЦ УрО РАН.* – 1996. – № 1. – С. 33–38.
5. Рябухин, А.Г. Эффективные ионные радиусы структурных составляющих шпинелей / А.Г. Рябухин // *Высокотемпературные расплавы. ЧГТУ–ЧНЦ УрО РАН.* – 1996. – № 1. – С. 39–41.
6. Рябухин, А.Г. Эффективные ионные радиусы. Энтальпия кристаллической решетки. Энтальпия гидратации ионов. Монография / А.Г. Рябухин. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2000. – 115 с.
7. Рябухин, А.Г. Математическая модель метаморфизма кристаллических структур в кубическую / А.Г. Рябухин. – *Вестник ЮУрГУ, серия «Металлургия».* – Вып. 9. – 2007. – С. 17–21.
8. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л.И. Миркин; под ред. Я.С. Уманского. – М.: ГИФМЛ, 1961. – 863 с.
9. Матюшенко, Н.Н. Кристаллические структуры двойных соединений / Н.Н. Матюшенко. – М.: Metallurgia, 1969. – 303 с.
10. Термические константы веществ: справочник: в 10 ч. / под ред. В.П. Глушко. – М.: АН СССР. – ВИНТИ. – 1979. – Ч. IX. – 379 с.
11. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справочное издание в 4 т. / под ред. В.П. Глушко. – М.: Наука. – 1982. – Т. IV, кн. 2. – 557 с.
12. Химическая энциклопедия. – М.: СЭ – БРЭ. – Т. 4. – 1995. – 693 с.

Поступила в редакцию 26 мая 2009 г.

ASPECTS OF THE MODERN CRYSTAL CHEMISTRY

On instances of sulphates alkaline and earth metals opportunities complex use of mathematical models efficient ionic radii are shown, to an enthalpy of a crystal lattice and quasicubic cell parameter for deriving structural with experimental data structural and thermochemical performances of molecules and their builders. On the data for nine sulphates it is designed $\Delta_f H^\circ(\text{SO}_4^{2-}, r) = 982,65 \pm 1,26 \text{ kJ/mol}$.

Keywords: crystal chemistry, sulphate.

Ryubukhin Aleksandr Grigorevich – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Physical Chemistry Subdepartment, South Ural State University.

Рябухин Александр Григорьевич – доктор химических наук, профессор, кафедра физической химии, Южно-Уральский государственный университет.

e-mail: grox73@mail.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: «Научные исследования», «Издательская деятельность», «Вестник ЮУрГУ», «Серии».

7. Плата за публикацию не взимается.

ВЕСТНИК ЮЖНО-УРАЛЬСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 23 (156) 2009

Серия
«ХИМИЯ»

Выпуск 2

Редактор Е.П. Павлухина
Компьютерная верстка Т.В. Мосуновой

Издательский центр Южно-Уральского государственного университета

Подписано в печать 08.06.2009. Формат 60×84 1/8. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 6,97. Уч.-изд. л. 6,35. Тираж 500 экз. Заказ 234/296.

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