



# ВЕСТНИК

ЮЖНО-УРАЛЬСКОГО № 11 (187)  
ГОСУДАРСТВЕННОГО  
УНИВЕРСИТЕТА 2010

ISSN 2076-0493

СЕРИЯ

«ХИМИЯ»

Выпуск 3

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 за соблюдением законодательства в сфере  
массовых коммуникаций и охране культурного на-  
следия.

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

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

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

Периодичность выхода – 2 номера в год.

# СОДЕРЖАНИЕ

## Неорганическая химия

ГРИГОРЬЕВ Ю.В., НИЦКАЯ С.Г., АНТОНЕНКО И.В. Оценка содержания примесей металлов в медном купоросе .....	4
---	---

## Органическая химия

ФРОЛОВА Т.В., КИМ Д.Г., СЛЕПУХИН П.А. Синтез и исследование S-аллильных производных 2-тиоурацилов .....	9
ЖУРАВЛЁВА А.В., КИМ Д.Г. Исследование производных 3-меркапто-5H-1,2,4-триазино[5,6-b]индола методом ЯМР <sup>1</sup> H .....	16

## Аналитическая химия

ГОЛОВАНОВ В.И., ДАНИЛИНА Е.И. Прогнозирование погрешностей фотометрии с использованием закона накопления ошибок и метода Монте-Карло .....	20
ГОЛОВАНОВ В.И., ДАНИЛИНА Е.И., ДВОРЯШИНА Ю.С. Прогнозирование метрологических характеристик в титриметрии с использованием метода Монте-Карло .....	27
СМОЛКО В.В., СМОЛКО В.А. Исследование образца осколка Сихотэ-Алинского метеорита .....	34
РУДЕНКО Э.И., ПЕТУХОВА С.Л., УСТЬЯНЦЕВА К.А., ДАНИЛИНА Е.И. Равновесие в системе молибден (VI) – салицилфлуорон – КПАВ в сильноокислых средах .....	36

## Экологическая химия

ГОФМАН В.Р., ПОПОВ А.А. К вопросу об управлении отходами потребления электронной техники в системе экологического менеджмента в Российской Федерации .....	44
--	----

## Физическая химия

ТЮРИН А.Г., МОСУНОВА Т.В., НИКОЛАЙЧУК П.А. Термодинамика химической и электрохимической устойчивости силицидов кобальта .....	52
РОГОЖИН В.В., ПЕРЕТОЛЧИН Д.В. Кинетика оксидазного окисления аскорбиновой кислоты пероксидом водорода в присутствии пероксидазы хрена .....	61
АВДИН В.В., САФОНОВА Т.В., АКСЁНОВА А.А., ЛЫМАРЬ А.А. Формирование оксигидратов иттрия и циркония в присутствии неионогенного ПАВ .....	66
ЛЫМАРЬ А.А., НИКИТИН Е.А. Моделирование сорбции ионов некоторых двухвалентных металлов на фрагментах оксигидрата циркония .....	72

## Химия конденсированного состояния

ГРУБА О.Н., РЯБУХИН А.Г. Энтальпии кристаллических решеток и стандартные энтальпии образования хроматов (VI) 3d-элементов (V–Zn) .....	80
ГРУБА О.Н., РЯБУХИН А.Г. Структурные характеристики хроматов (VI) 3d-элементов .....	83
РЯБУХИН А.Г. Структурные и термические характеристики гидридов щелочных и щелочноземельных металлов .....	86
РЯБУХИН А.Г., ГРУБА О.Н. Математическая модель расчета стандартной энтальпии образования сложных (небинарных) родственных неорганических соединений .....	91

# CONTENTS

## Inorganic Chemistry

GRIGOREV YU.V., NITSKAYA S.G., ANTONENKO I.V. Estimation of metal impurities content in copper vitriol .....	4
--	---

## Organic Chemistry

FROLOVA T.V., KIM D.G., SLEPUHIN P.A. The synthesis and analysis of S-allyl-2-thiouracile derivatives .....	9
ZHURAVLYOVA A.V., KIM D.G. The research of derivatives of 3-mercapto-5H-1,2,4-triazine[5,6-b]indole .....	16

## Analytical Chemistry

GOLOVANOV V.V., DANILINA E.I. Prediction of errors in photometry with the use of accumulation of errors law and Monte Carlo method .....	20
GOLOVANOV V.V., DANILINA E.I., DVORYASHINA J.S. Prediction of metrological performance in titration analysis with the use of Monte Carlo method .....	27
SMOLKO V.V., SMOLKO V.A. The results of studies sample of fragment of Sikhote Alin meteorite .....	34
RUDENKO E.I., PETUKHOVA S.L., USTAYNCEVA K.A., DANILINA E.I. Equilibrium in the system molybdenum (VI) – salicylfluorone – cationic surfactant in strongly acidic media .....	36

## Ecological Chemistry

HOFFMAN V.R., POPOV A.A. To a question on a waste management of consumption of electronic technics in system of ecological management in the Russian Federation .....	44
---	----

## Physical Chemistry

TYURIN A.G., MOSUNOVA T.V., NIKOLAYCHUK P.A. Thermodynamics of chemical and electrochemical stability of cobalt silicides .....	52
ROGOZHIN V.V., PERETOLCHIN D.V. Kinetics of oxidase oxidation of ascorbic acid by horsersdish peroxidase .....	61
AVDIN V.V., SAFONOVA T.V., AKSYONOVA A.A., LYMAR A.A. Formation of yttrium and zirconium oxyhydrates with nonionic surfacant presence .....	66
LYMAR A.A., NIKITIN E.A. Sorption modeling for some divalent metals ions on zirconium oxyhydrate fragments .....	72

## Chemistry of condensed state

GRUBA O.N., RYABUKHIN A.G. Enthalpies of crystal lattices and standard enthalpies of formation of chromates (VI) of 3d-elements (V–Zn) .....	80
GRUBA O.N., RYABUKHIN A.G. Structure features of chromates (VI) of 3d-elements .....	83
RYABUKHIN A.G. Structural and thermodynamic properties of alkaline and alkali-earth hydrides .....	86
RYABUKHIN A.G., GRUBA O.N. Mathematical model for calculation of standard enthalpy of formation of multicomponent (more than two components) inorganic compounds of similar structure .....	91

# Неорганическая химия

УДК 546.562

## ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ ПРИМЕСЕЙ МЕТАЛЛОВ В МЕДНОМ КУПОРОСЕ

Ю.В. Григорьев, С.Г. Ницкая, И.В. Антоненко

Содержание примесей тяжелых металлов было исследовано методом ICP на спектрометре iCAP 6000. В составе примесей обнаружено содержание Pb, Sn, Fe, As и др. Концентрация элементов в частицах примесей меняется в пределах 1–95 вес. %. Выявлено, что основным источником поступления примесей является металлический лом.

*Ключевые слова:* утилизация медьсодержащих отходов, медный купорос, примеси металлов, производственный раствор, фугатный раствор.

### Введение

Развитие многих отраслей промышленности, например электротехники, гальванотехники, фармацевтической промышленности, сельского хозяйства и т. п., требует производства высокочистого пентасульфата меди ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ). Его получение возможно из катодной меди, но такое использование меди нерационально. Другой возможный способ получения пентасульфата меди – из отработанных электролитных растворов медеэлектролитных заводов, а также из медного лома и медьсодержащих отходов. Как правило, лом и неликвиды силовых электрических кабелей являются наиболее чистыми по примесям для обеспечения минимальных потерь электрической энергии (содержание примесей не более 0,5 %). Для защиты электрокабелей от коррозии и лучшего электрического контакта кабельная продукция из меди имеет ряд покрытий: SnBi, SnPb, Pb и др.

### Обсуждение результатов

Технология получения медного купороса при утилизации медьсодержащих отходов может быть представлена следующим образом [1]: выплавка металла с получением медных гранул с последующим травлением их в серной кислоте и кристаллизацией медного купороса из полученного раствора. Получение химически чистого медного купороса с содержанием примесей, отвечающих ГОСТ [2, 3] на соответствующую продукцию, (например, кормовые добавки для сельского хозяйства) предполагает фильтрацию производственного и фугатного растворов для удаления частиц примесей. Содержание примесей в готовом продукте (пентасульфате меди), согласно ГОСТ, различно в зависимости от вида дальнейшего использования (табл. 1).

Таблица 1  
Требования, предъявляемые к содержанию примесей в пентасульфате меди ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), ppm

Показатели	Виды использования пентасульфата меди		
	Кормовые добавки	Гальванотехническое	Электротехническое
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	99,8	99,9	99,95
Нерастворенный остаток	–	0,01	0,003
Pb	100	50	20
Fe	400	90	20
Zn	100	60	30
Ni	60	60	30
Cd	10	5	1
As	50	5	1
Sb	30	10	5
Sn	30	10	5
Mg	50	10	10
Ca	50	10	10

Для анализа состава и возможных путей попадания посторонних примесей в медный купорос, полученный в промышленных условиях из медного лома, были отобраны образцы из готового продукта, не прошедшего контроль по содержанию примесей. Исследование содержания примесей проводили также и в нерастворенном осадке, образующемся в производственном и фугатном растворах. Состав и концентрация содержания тяжелых металлов примесей анализировались на спектрометре iCAP 6000 методом ICP. Инструментальные погрешности прибора и применяемые методики позволяют определять концентрацию тяжелых металлов в пентасульфате меди с содержанием до 0,1 ppm.

Исследования образцов, полученных в промышленных условиях из медного лома, свидетельствуют о наличии примесей различных химических элементов как в готовом продукте, так и нерастворенном осадке. Анализ полученных результатов показал наличие двух групп примесей в самом продукте и трех групп – в нерастворимом осадке.

Деление на группы проводилось с точки зрения возможных путей попадания этих элементов в процессе получения пентасульфата меди.

На рис. 1–4 даны фотографии, полученные на электронном микроскопе «Jeol» JSM-6460 LV: представлены примеси в готовом продукте (рис. 1, 2) и в нерастворенном осадке (рис. 3, 4).

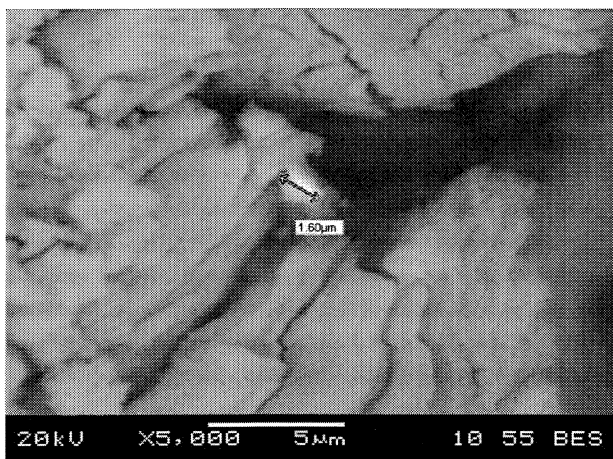


Рис. 1. Образец пентасульфата меди с содержанием свинца в частице примеси 120 ppm

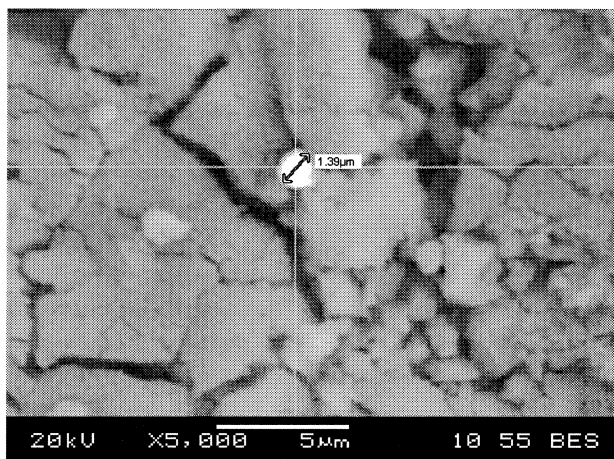


Рис. 2. Образец пентасульфата меди с содержанием свинца в частице примеси 80 ppm

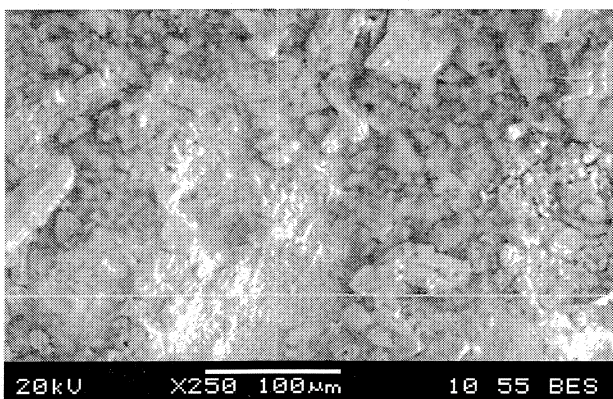


Рис. 3. Образец нерастворенного осадка с содержанием железа в частице примеси

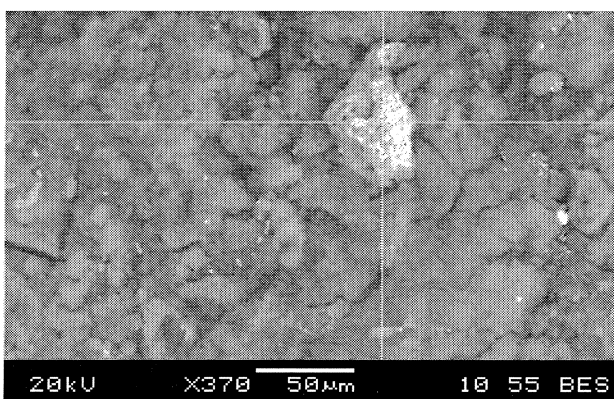


Рис. 4. Образец нерастворенного осадка с содержанием свинца в частице примеси

В табл. 2 представлено содержание химических элементов в примесях в нерастворенном осадке.

Первая группа примесей, обнаруженных в готовом продукте, представлена тяжелыми металлами: Pb, As, Hg, Mo, Cd, Cu. Вторая группа примесей включает «легкие» элементы: Sn, Sb, Zn.

В нерастворенном осадке все примеси можно разделить на три группы: первая – Si, Fe; вторая – Ca, Mg; третья – Pb.

Содержание химических элементов в примесях образца нерастворенного осадка, вес. %

C	O	Si	S	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Mo	Pb	Итого
4,86	25,30	4,50	7,84								57,50	100,00
5,93	37,01	24,83	4,46						1,91		25,87	100,00
31,45	5,44	0,56	0,52		11,84	0,96	40,85	8,40				100,00
25,89	7,66	1,17		0,41	12,94	1,16	40,35	8,71		1,71		100,00
6,92	51,01	41,68	0,38									100,00

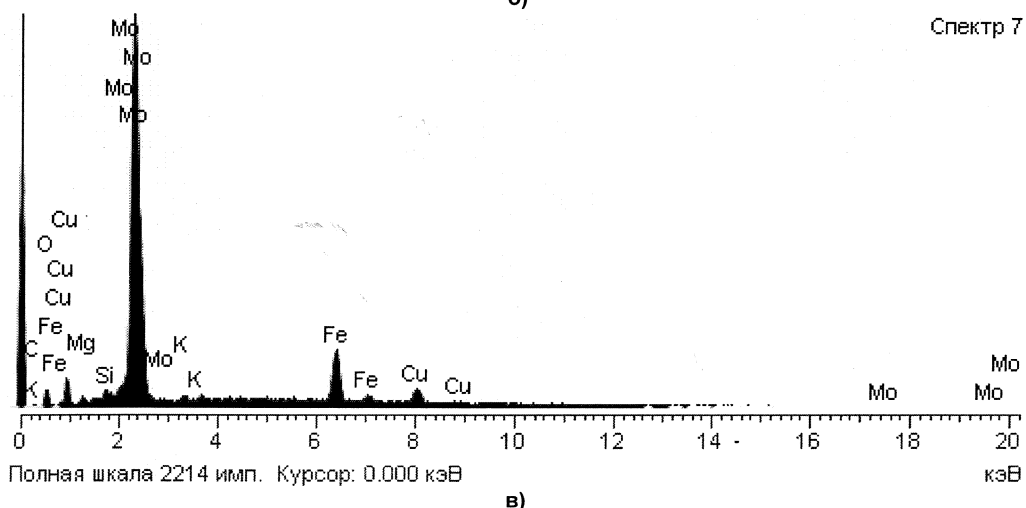
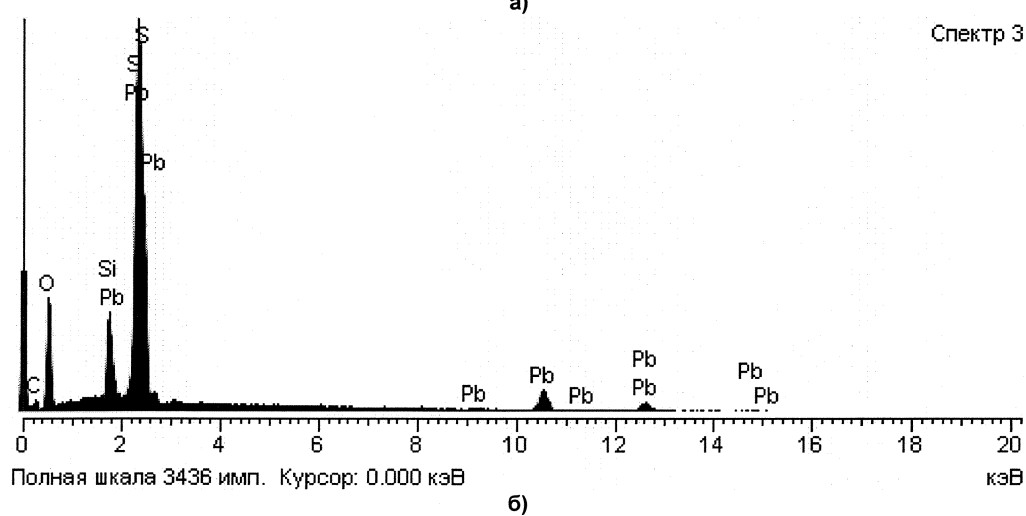
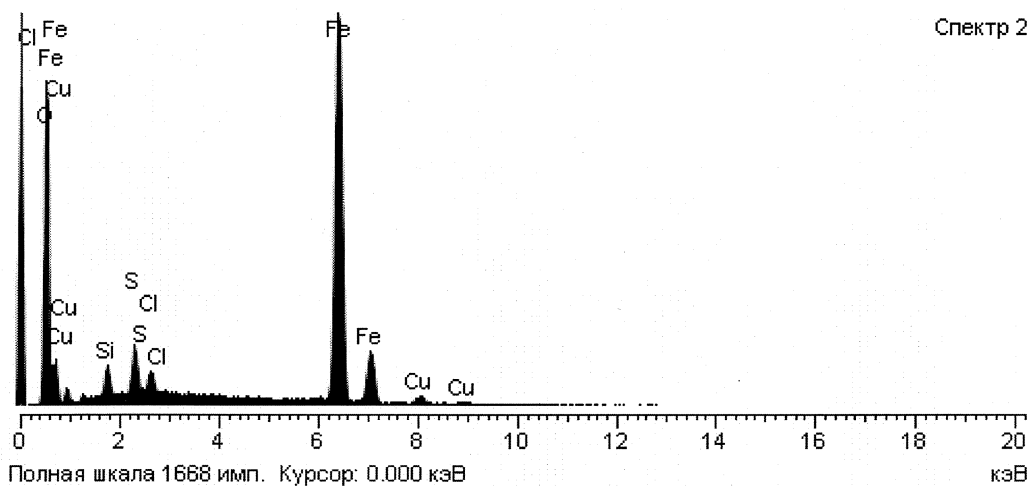


Рис. 5. ИК-спектры частиц примесей в нерастворенном осадке

Наличие тяжелых металлов, присутствующих в готовом металле в качестве примесей, можно объяснить процессом производства медных гранул из отходов меди.

Большинство примесей, присутствующих в медьсодержащих отходах (например, мышьяк, марганец, железо и ряд других), имеют большее сродство к кислороду, чем медь. Поэтому при переплаве в пламенных печах медных отходов эти элементы удаляются в виде шлака за счет окисления кислородом воздуха. Вторая группа примесей в готовом продукте представлена элементами, наиболее трудно удаляемыми из меди за счет образования окислов, частично растворимых в расплавленной меди, что и затрудняет их отделение в виде шлака [4–6].

Одной из причин обнаруженных тяжелых металлов (Mo, Ni и т. п.) может быть низкая химическая стойкость материалов аппаратов, используемых в технологическом процессе.

В химическом отношении свинец достаточно инертен, практически нерастворим в меди и устойчив к серной кислоте, поэтому при обработке кислотой медных гранул он неизбежно попадает в медный купорос. В готовом продукте свинец, как правило, находится в чистом виде, а в осадке, если присутствует в небольших количествах, может служить подложкой для осаждения на нем других элементов, что можно видеть на приведенных ИК-спектрах (рис. 5).

Содержание примесей в нерастворенном осадке можно объяснить следующим образом. Примеси, присутствующие в гранулах меди, в процессе растворения меди также растворяются и накапливаются в фугатном растворе при многократном его использовании. Наличие кальция и магния в примесях нерастворенного осадка возможно за счет применения воды для организации раствора серной кислоты без предварительной химической подготовки.

Для получения пентасульфата меди с ультранизким содержанием примесей необходимо более «глубоко» проводить шлакование при выплавке с последующим рафинированием полученной меди.

### Заключение

Результаты проведенной оценки причин появления примесей в готовой продукции (пентасульфате меди) и нерастворенном осадке свидетельствуют о том, что их появление может быть вызвано рядом причин:

1) при металлургическом переделе не обеспечивается полное удаление шлаковых включений, в результате чего они остаются в расплавленной меди и затем при грануляции попадают в металл;

2) приготовление растворов без проведения предварительной химической подготовки воды;

3) использование в процессе производства технологического оборудования из материалов химически нестойких.

Для снижения примесей в готовой продукции можно рекомендовать:

– применение центрифугирования производственного раствора;

– использование химического осаждения некоторых металлов из фугатного раствора;

– сорбция трудноудаляемых элементов другими способами.

Для свинца наиболее приемлемо электрохимическое осаждение, так как его химическое осаждение из данного раствора невозможно.

Полученные данные не позволяют однозначно определить причины появления примесей и требуют проведения дальнейших исследований и более глубокого анализа технологической схемы получения пентасульфата меди ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ).

### Литература

1. Фесенко, Е.В. Переработка медного лома в медный купорос / Е.В. Фесенко, В.С. Масляев // Сборник докладов IV Международной научной конференции аспирантов и студентов «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов». – Донецк: ДонНТУ, 2005.

2. ГОСТ 19347–99. Купорос медный. Технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 2000. – 24 с.

3. ГОСТ 4165–78. Реактивы. Медь II серноокислая пятиводная. Технические условия (с изм. от 23.06.2009). – М.: Изд-во стандартов, 2009. – 22 с.

4. Касиков, А.Г. Извлечение меди из электролитов комбината «Североникель» кристаллизацией купороса  $\text{CuSO}_4$  / А.Г. Касиков, И.Э. Мальц. – [http://www.kolasc.net.ru/russian/innovation\\_ksc/3.22.pdf](http://www.kolasc.net.ru/russian/innovation_ksc/3.22.pdf)
5. Комплексная переработка промывной серной кислоты медно-никелевого производства экстракционным способом / А.Г. Касиков, Н.С. Арешина, М.В. Кудряков, О.А. Хомченко // Химическая технология. – 2004. – № 6. – С. 25–31.
6. Касиков, А.Г. Эколого-экономический подход к решению проблемы утилизации отходов медно-никелевого производства / А.Г. Касиков // Инженерная экология. – 2002. – № 4. – С. 52–60.

*Поступила в редакцию 5 марта 2010 г.*

### ESTIMATION OF METAL IMPURITIES CONTENT IN COPPER VITRIOL

Content of heavy metals impurities has been studied by ICP method with the use of the iCAP 6000 spectrometer. In impurities composition Pb, Sn, Fe, As, etc. have been found. Concentration of the elements in impurities particles changes within the boundaries 1–95 % (mass). It has been ascertained that the main source of impurities inflow is the scrap metal.

*Keywords: recycling of copper-bearing waste, copper vitriol, metal impurities, production solution, fugitive solution.*

**Grigorev Yuriy Vladimirovich** – deputy director of manufacture, OJSC "NEKK", Chelyabinsk.

**Григорьев Юрий Владимирович** – заместитель директора по производству, ОАО «НЕКК», г. Челябинск.

E-mail: grigoryev@nekk.ru

**Nitskaya Svetlana Georgievna** – PhD (Engineering), Associate Professor, Ecology and Nature Management Subdepartment, South Ural State University.

**Ницкая Светлана Георгиевна** – кандидат технических наук, доцент, кафедра «Экология и природопользование», Южно-Уральский государственный университет.

**Antonenko Irina Vladimirovna** – PhD (Chemistry), Associate Professor, Ecology and Nature Management Subdepartment, South Ural State University.

**Антоненко Ирина Владимировна** – кандидат химических наук, доцент, кафедра «Экология и природопользование», Южно-Уральский государственный университет.

E-mail: wik22@inbox.ru



## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ S-АЛЛИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 2-ТИОУРАЦИЛОВ

*Т.В. Фролова, Д.Г. Ким, П.А. Слепухин*

Исследовано взаимодействие натриевых солей 2-тиоурацилов с галогеналкенами в воде, диметилформамиде, водно-спиртовой среде и при этом синтезированы новые 2-алкенилтио-4(3*H*)-пиримидиноны. Разработан однореакторный синтез S-аллильных производных 2-тиоурацилов. Структуры синтезированных соединений исследованы методами рентгено-структурного анализа, инфракрасной спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии и ядерного магнитного резонанса.

*Ключевые слова:* 2-тиоурацилы, 2-алкенилтио-4(3*H*)-пиримидиноны, галогеналкены, однореакторный синтез, спектры ЯМР, ИК, масс-спектры, РСА.

### Введение

Производные 2-тиоурацилов являются предметом пристального внимания исследователей. Они обладают широким спектром физиологической активности. Так, производные 6-метил-2-тиоурацила широко используются как лекарственные препараты для лечения неврологических заболеваний, болезней Альцгеймера, Паркинсона, мигреней, депрессий, нарушений памяти, а также в качестве транквилизаторов и подобных им средств, успокаивающих нервную систему. 2-Тиоурацилы с атомами фтора в 5- и 6-положении применяются при лечении болезней щитовидной железы и образуют наиболее важный класс противораковых и противовирусных лекарственных средств [1–3]. Таким образом, синтез новых S-производных 2-тиоурацилов является актуальной задачей.

В литературе [4, 5] имеются сведения о синтезах S-производных (аллил-, метиллил-, пропаргил-, пренил и др.) 6-метил-2-тиоурацила, в то же время практически отсутствуют данные о синтезах S-алкенильных производных 6-трифторметил-2-тиоурацила и 6-метил-5-этил-2-тиоурацила. В настоящей работе с целью синтеза новых представителей 2-алкенилтио-4(3*H*)-пиримидинонов нами изучено взаимодействие 6-метил-5-этил-2-тиоурацила и 6-трифторметил-2-тиоурацила с 3-бромпропеном, 2-метил-3-хлорпропеном, 1-хлор-3-метил-2-бутеном, 2,3-дибромпропеном и 1,3-дихлорпропеном.

### Экспериментальная часть

Контроль за составом продуктов реакции осуществляли методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254, элюент: этилацетат–гексан (1:1). Проявляли хроматограммы УФ-светом или парами иода. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H растворов веществ в DMSO-d<sub>6</sub> и CDCl<sub>3</sub> получены на спектрометре Bruker DRX-400 (400 МГц), внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры сняты на приборе ГЖХ/МС фирмы HEWLETT PACKARD, газовый хроматограф HP-5890, серия II, масс-селективный детектор HP-5972. ИК-спектры записывались на приборе Nicolet 380 (FT – IR) в таблетках с KBr.

РСА. Исследование соединения 3b проведено для бесцветного кристалла размером 0,48×0,34×0,21 мм при T = 295(2) К. Набор интенсивностей отражений получен на автоматическом четырёхкружном дифрактометре “Xcalibur 3”, оборудованном CCD-детектором по стандартной процедуре [6]. Длина волны используемого излучения – 0,71073 Å (MoKα), графитовый монохроматор, ω-сканирование. Поправка на поглощение не вводилась. Решение и уточнение структуры проведено с использованием пакета программ SHELX [7] полноматричным МНК по F<sup>2</sup>. Неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении. Атом водорода NH-группы выявлен прямым методом и включён в уточнение независимо. Остальные атомы водорода помещены

в рассчитанные положения и включены в уточнение в модели «наездника» в изотропном приближении с зависимыми тепловыми параметрами. Основные кристаллографические данные и параметры дифракционного эксперимента: кристалл триклинный, пр. гр. P-1,  $a = 5,0502(12)\text{Å}$ ,  $b = 10,332(3)\text{Å}$ ,  $c = 12,0124(19)\text{Å}$ ,  $\alpha = 76,150(18)^\circ$ ,  $\beta = 86,073(16)^\circ$ ,  $\gamma = 86,79(2)^\circ$ ,  $V = 606,6(2)\text{Å}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $D_{\text{calc}} = 1,228\text{ г/см}^3$ ,  $\mu = 0,244\text{ мм}^{-1}$ , углы сканирования  $2,98^\circ < \theta < 28,28^\circ$ , отражений собрано 3191, из них независимых 2922 ( $R_{\text{int}} = 0,0205$ ), завершённость эксперимента для  $\theta < 28,28$  97,1 %.  $S = 1,005$ , для отражений с  $I > 2\sigma(I)$   $R_1 = 0,0459$ ,  $wR_2 = 0,1076$ , для всех отражений  $R_1 = 0,1101$ ,  $wR_2 = 0,1142$ . Максимальный и минимальный пики остаточной электронной плотности 0,220 и  $-0,178\text{ eÅ}^{-3}$ . Вычисленные координаты и тепловые параметры атомов структуры, полные таблицы длин связей и валентных углов, другие данные в виде cif-файла внесены в Кембриджский банк структурных данных под номером CCDC 761 655. Эти данные находятся в свободном доступе и могут быть запрошены по адресу [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

**Натриевые соли 6-метил-2-тиоурацила (1a) и 6-метил-5-этил-2-тиоурацила (1b).** К раствору 0,04 моль металлического натрия в 50 мл 2-пропанола добавляют 0,05 моль тиомочевины и 0,04 моль ацетоуксусного эфира (или этил-2-этилацетоацетата). Смесь нагревают с обратным холодильником в течение 2 ч. После охлаждения отфильтровывают осадок и сушат. 1a – выход 90 %, т. пл. 230 °С; 1b – 83 %, т. пл. 210 °С.

**Натриевая соль 6-трифторметил-2-тиоурацила (1c).** К раствору 0,01 моль металлического натрия в 10 мл 2-пропанола добавляют 0,0125 моль тиомочевины и 0,02 моль этил-4,4,4-трифторацетоацетата. Смесь нагревают с обратным холодильником в течение 24 ч. После охлаждения отфильтровывают осадок, промывают хлороформом и сушат на воздухе. Выход: 48 %, т. пл. 240 °С.  $R_f = 0,38$ .

**2-Аллилтио- (2a-c), 2-металлилтио-(3a-c), 2-(2-бромаллил)тио-(4a-c), 2-пренилтио-(5a-c) и 2-(1-хлораллил)тио- (6,7a-c) -6-метил-(a), -6-метил-5-этил-(b), -6-трифторметил-4(3H)-пиримидинон (c)**

**Метод А.** К раствору 2 ммоль натриевой соли 2-тиоурацила (1a-c), 2 ммоль NaOH в 5 мл воды прибавляют 20 мг тетрабутиламмоний бромида (ТБАБ) или несколько капель диметилсульфоксида (ДМСО), 2 ммоль галогеналкена (3-бромпропен, 2-метил-3-хлорпропен, 2,3-дибромпропен, 1-хлор-3-метил-2-бутен или 1,3-дихлорпропен) и перемешивают на магнитной мешалке 2 ч. Реакционную смесь нейтрализуют уксусной кислотой. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизовывают из гексана.

**Метод Б.** К 2 ммоль натриевой соли 2-тиоурацила (1a-c), растворенной при 90 °С в 5 мл воды, добавляют 2 ммоль галогеналкена в 2 мл этанола и перемешивают на магнитной мешалке 2 ч. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат.

**Метод В.** К раствору 1 ммоль натриевой соли 2-тиоурацила (1a-c) в 5 мл диметилформамида (ДМФА) добавляют 1 ммоль галогеналкена и перемешивают на магнитной мешалке 2 ч. К реакционной смеси прибавляют 30 мл воды и отфильтровывают выпавший белый осадок.

**Метод Г.** Однореакторный синтез. К раствору 1 ммоль натрия в 15 мл 2-пропанола добавляют 1 ммоль тиомочевины и 1 ммоль ацетоуксусного эфира (или этил-2-этилацетоацетата, или этил-4,4,4-трифторацетоацетата). Реакционную смесь нагревают с обратным холодильником 2 ч, затем добавляют 1 ммоль 3-бромпропена и перемешивают смесь на магнитной мешалке 1,5 ч. Отфильтровывают образовавшийся белый осадок и перекристаллизовывают из гексана.

**Метод конкурирующих реакций.** К раствору 1 ммоль натриевой соли 1a и 1 ммоль натриевой соли 1c в 7 мл эквимольного раствора гидроксида калия добавили 1 ммоль 3-бромпропена. Реакционную смесь перемешивают в течение 2 ч, затем нейтрализуют уксусной кислотой. Образовавшийся белый осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат и исследуют методом ХМС.

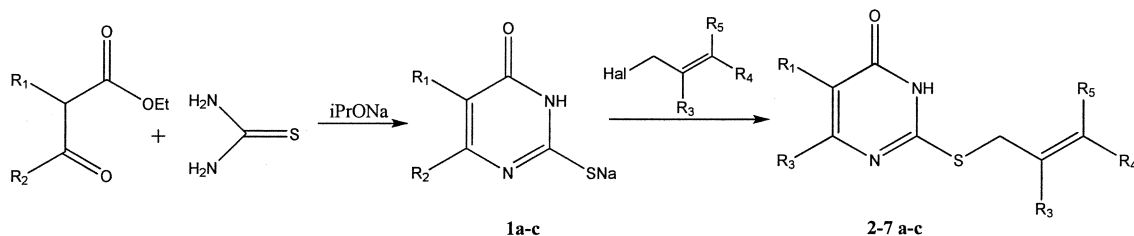
Основные характеристики полученных соединений приведены в табл. 1, 2.

Элементный анализ синтезированных соединений 2c, 3c, 4a-c, 5b, 5c, 6, 7a-c соответствует расчетным.

### Обсуждение результатов

Нами изучено взаимодействие натриевых солей 6-метил-2-тиоурацила, 6-метил-5-этил-2-тиоурацила и 6-трифторметил-2-тиоурацила (1a-c) с 3-бромпропеном, 2-метил-3-хлорпропеном,

2,3-дибромпропеном, 1-хлор-3-метил-2-бутеном и 1,3-дихлорпропеном в воде, диметилформами-де и в водно-спиртовой среде. Во всех случаях реакция протекает с образованием S-производных 2-тиоурацилов, при этом нами впервые синтезированы 2-аллилтио-(2с), 2-металлилтио-(3с), 2-(2-бромаллил)тио-(4а-с), 2-пренилтио-(5b, с) и 2-(1-хлораллил)тио-(6, 7а-с)-6-метил-(а), -6-метил-5-этил-(b), -6-трифторметил-4(3Н)-пиримидинон (с).



Синтез аллильных производных 2-тиоурацилов:

а – R<sub>1</sub>=H, R<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub>, b – R<sub>1</sub>=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub>, с – R<sub>1</sub>=H, R<sub>2</sub>=CF<sub>3</sub>; 2 – R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>=H; 3 – R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>=H, R<sub>3</sub>=CH<sub>3</sub>;  
4 – R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>=H, R<sub>3</sub>=Br; 5 – R<sub>3</sub>=H, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>=CH<sub>3</sub>; 6 – R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>=H, R<sub>5</sub>=Cl; 7 – R<sub>3</sub>, R<sub>5</sub>=H, R<sub>4</sub>=Cl

Как следует из сравнения выходов продуктов реакции алкилирования 2-тиоурацилов 1а-с, реакция оказывается малочувствительной к условиям проведения. Практически во всех случаях выходы продуктов реакции колебались от умеренных до хороших, независимо от применяемого метода получения. При проведении реакции в воде выход соединений 2–7 закономерно повышается при добавлении к реакционному раствору эквимольного количества щелочи (повышение нуклеофильности субстрата) и межфазного катализатора (ТБАБ или ДМСО).

Аллилирование 6-трифторметил-2-тиоурацила протекает в ДМФА с несколько более высокими выходами (выход 70–75 %), чем в воде (выход 40–50 %), что, вероятно, связано с лучшей растворимостью субстрата в ДМФА, приводящей к протеканию реакции в гомогенных условиях.

Таблица 1

Характеристики синтезированных соединений

Соединение	Выход, %			Т. пл., °С	R <sub>f</sub>
	Метод А	Метод Б	Метод В		
2а	70	40	55	110	0,40
2b	65	37	46	120	0,38
2с	50	33	75	90	0,50
3а	64	40	58	123	0,44
3b	58	36	45	115	0,33
3с	48	30	70	110	0,56
4а	37	26	54	90	0,30
4b	58	40	60	130	0,55
4с	50	35	70	70	0,48
5а	33	–	40	150	0,30
5b	30	–	40	162	0,68
5с	40	–	58	70	0,44
6,7а	55	–	45	125	0,43
6,7b	63	–	57	100	0,40
6,7с	37	–	70	90	0,53

Следует отметить, что 6-трифторметил-2-тиоурацил, имеющий сильную электроно-акцепторную трифторметильную группу, в конкурентных условиях более активен, чем 6-метил-2-тиоурацил, в котором метильная группа обладает электронодонорными свойствами. Это подтверждено методом конкурирующих реакций названных веществ с 3-бромпропеном в воде в присутствии гидроксида калия. По данным хромато-масс-спектрометрии выход соединений 2а и 2с составляет 22 и 78 % соответственно. Очевидно, что электроноакцепторная трифторметильная группа способствует стабилизации нуклеофильной частицы и нуклеофильному замещению в реакциях с галогеналкенами.

## Органическая химия

Нами разработан одnoreакторный способ получения соединений 2а–с. Сущность метода заключается в том, что тиомочевину, ацетоуксусный эфир (этил-2-этилацетоацетат или этил-4,4,4-трифторацетоацетат) и изопропилат натрия в изопропиловом спирте кипятят с обратным холодильником в течение 2 часов (образование натриевой соли 2-тиоурацила), а затем к реакционной смеси добавляют 3-бромпропен.

Структуры синтезированных веществ исследованы методами хромато-масс-спектрометрии (ХМС), инфракрасной спектроскопии (ИКС), ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и рентгеноструктурного анализа (РСА).

Таблица 2

Спектральные данные полученных соединений

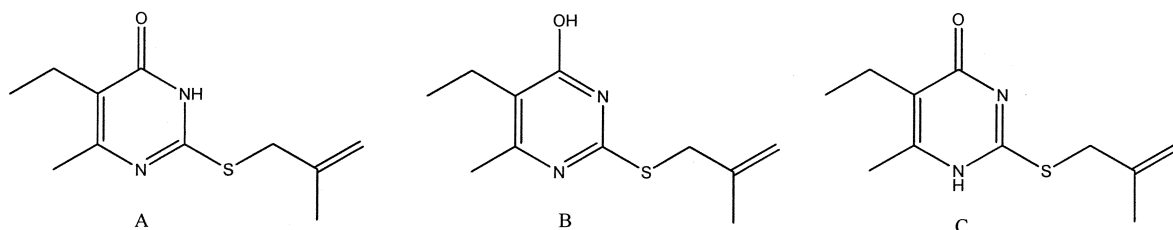
Соединение	Спектр ЯМР $^1\text{H}$ , $\delta$ , м.д. ( $J$ , Гц)	ИК-спектр, $\nu$ (C=O), $\text{см}^{-1}$
2b	1,09 (3H, т, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ , $J=7,50$ ), 2,29 (3H, с, $\text{CH}_3\text{-6}$ ), 2,51 (2H, к, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ , $J=7,50$ ), 3,85 (2H, д, $\text{SCH}_2$ , $J=6,96$ ), 5,16 (1H, дд, =CHH, $^2J=1,20$ , $^3J=9,97$ ), 5,33 (1H, дд, =CHH, $^2J=1,20$ , $^3J=16,95$ ), 5,93 (1H, м, =CH)	1660
2c	3,89 (2H, д, $\text{SCH}_2$ , $J=7,08$ ), 5,20 (1H, дд, =CHH, $^2J=1,15$ , $^3J=9,99$ ), 5,39 (1H, дд, =CHH, $^2J=1,15$ , $^3J=16,92$ ), 5,92 (1H, м, =CH), 6,56 (1H, с, H-5)	1670
3c	1,84 (3H, с, $\text{CH}_3$ ), 3,91 (2H, с, $\text{SCH}_2$ ), 4,94 (1H, м, =CHH), 5,09 (1H, м, =CHH), 6,57 (1H, с, H-5), 12,86 (1H, с, NH)	1673
4a	2,26 (3H, с, $\text{CH}_3\text{-6}$ ), 4,24 (2H, с, $\text{SCH}_2$ ), 5,56 (1H, д, =CH, $J=1,92$ ), 5,98 (1, м, =CH), 6,09 (1H, с, H-5)	1644
4b	1,1 (3H, т, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ , $J=7,50$ ), 2,29 (3H, с, $\text{CH}_3\text{-6}$ ), 2,52 (2H, к, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ , $J=7,48$ ), 4,22 (2H, с, $\text{SCH}_2$ ), 5,56 (1H, д, =CH, $J=1,85$ ), 5,99 (1H, м, =CH)	1639
4c	4,26 (2H, с, $\text{SCH}_2$ ), 5,59 (1H, д, =CH, $J=2,02$ ), 6,01 (1H, м, =CH), 6,59 (1H, с, H-5)	1644
5a	1,72 (6H, с, два $\text{CH}_3$ ), 2,26 (3H, с, $\text{CH}_3\text{-6}$ ), 3,85 (2H, д, $\text{SCH}_2$ , $J=7,92$ ), 5,31 (1H, м, =CH), 6,04 (1H, с, H-5)	1643
5b	1,06 (3H, т, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ , $J=7,48$ ), 1,74 (6H, с, два $\text{CH}_3$ ), 2,29 (3H, с, $\text{CH}_3\text{-6}$ ), 2,51 (2H, к, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ , $J=7,47$ ), 3,82 (2H, д, $\text{SCH}_2$ , $J=7,87$ ), 5,31 (1H, м, =CH)	1638
5c	1,74 (6H, с, два $\text{CH}_3$ ), 3,88 (2H, д, $\text{SCH}_2$ , $J=7,84$ ), 5,31 (1H, м, =CH), 6,53 (1H, с, H-5)	1677
6a	2,30 (3H, с, $\text{CH}_3\text{-6}$ ), 4,01 (2H, д, $\text{SCH}_2$ , $J=7,45$ ), 6,04 (1H, м, =CH), 6,10 (1H, с, H-5), 6,20 (1H, д, =CHCl, $J=7,23$ )	1645
6b	1,1 (3H, т, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ , $J=7,50$ ), 2,33 (3H, с, $\text{CH}_3\text{-6}$ ), 2,52 (2H, к, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ , $J=7,61$ ), 3,99 (2H, д, $\text{SCH}_2$ , $J=7,40$ ), 6,04 (1H, м, =CH), 6,19 (1H, д, =CHCl, $J=7,05$ )	1643
6c	4,03 (2H, д, $\text{SCH}_2$ , $J=7,46$ ), 6,08 (1H, м, =CH), 6,26 (1H, д, =CHCl, $J=7,06$ ), 6,57 (1H, с, H-5)	1673
7a	2,30 (3H, с, $\text{CH}_3\text{-6}$ ), 3,85 (2H, д, $\text{SCH}_2$ , $J=7,71$ ), 6,04 (1H, м, =CH), 6,10 (1H, с, H-5), 6,30 (1H, д, =CHCl, $J=12,80$ )	1645
7b	1,1 (3H, т, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ , $J=7,50$ ), 2,33 (3H, с, $\text{CH}_3\text{-6}$ ), 2,52 (2H, к, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ , $J=7,61$ ), 3,84 (2H, д, $\text{SCH}_2$ , $J=7,70$ ), 6,04 (1H, м, =CH), 6,33 (1H, д, =CHCl, $J=13,24$ )	1643
7c	3,88 (2H, д, $\text{SCH}_2$ , $J=7,86$ ), 5,99 (1H, м, =CH), 6,37 (1H, д, =CHCl, $J=13,19$ ), 6,57 (1H, 2с, H-5(см. схему))	1673

Теоретически моноалкилирование 2-тиоурацилов может протекать по атомам азота, кислорода и серы. Направление реакции по атому серы легко может быть доказано методом ЯМР  $^1\text{H}$ .

В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  синтезированных соединений имеются сигналы протонов  $\text{SCH}_2$ -группы, которые образуют либо дублеты в соединениях 2, 5, 6, 7, либо синглеты в соединениях 3 и 4 в области 3,80–4,20 м.д.. В случае же образования N- или O-производных следовало бы ожидать сигналы  $\text{NCH}_2$  или  $\text{OCH}_2$ -групп в области 4,5–5,0 м.д.

По данным ЯМР  $^1\text{H}$ , в реакции 1,3-дихлорпропена (смесь *цис*- и *транс*-изомеров) с соединением 1a и 1b соотношение изомеров (*цис*- и *транс*-) составляет 1:1, а с соединением 1c – 2:1. Такое соотношение *цис*- и *транс*-изомеров также подтверждается данными масс-спектров.

Теоретически S-производные 2-тиоурацилов могут существовать в следующих таутомерных формах:



Таутомеры 2-металлилтио-6-метил-5-этил-4-пиримидинона

Методом РСА нами исследовано строение 2-металлилтио-6-метил-5-этил-4(3*H*)-пиримидинона и установлено, что в кристаллическом состоянии соединение находится в таутомерной форме с протоном у атома N-3 (таутомер А, рис. 1). Алкенильный фрагмент соединения характеризуется разупорядоченностью позиций атомов C(11) и C(10) с коэффициентами заселённости 0,5. При этом тепловые эллипсоиды атомов C(11) и C(10) перекрываются с тепловыми эллипсоидами фрагментов разупорядочения C(10A) и C(11A) соответственно, что привело к необходимости введения ограничений в расчет тепловых колебаний данных атомов (введение функции ISOR 0,01 в файл .ins программы уточнения). В кристаллической упаковке молекула образует димеры с межмолекулярной водородной связью (рис. 2) NH-группы с атомом O(1)  $[-x+1, -y, -z+2]$ . Параметры ММВС:  $\text{N}(1)\text{--H}(1) = 0,88(2) \text{ \AA}$ ,  $\text{H}(1)\text{..O}(1) = 1,88(2) \text{ \AA}$ ,  $\angle\text{N}(1)\text{H}(1)\text{O}(1) = 178,72^\circ$ ,  $\text{N}(1)\text{..O}(1) = 2,762(2) \text{ \AA}$ .

В ИК-спектре димера полоса карбонильной группы проявляется при  $1642 \text{ см}^{-1}$ .

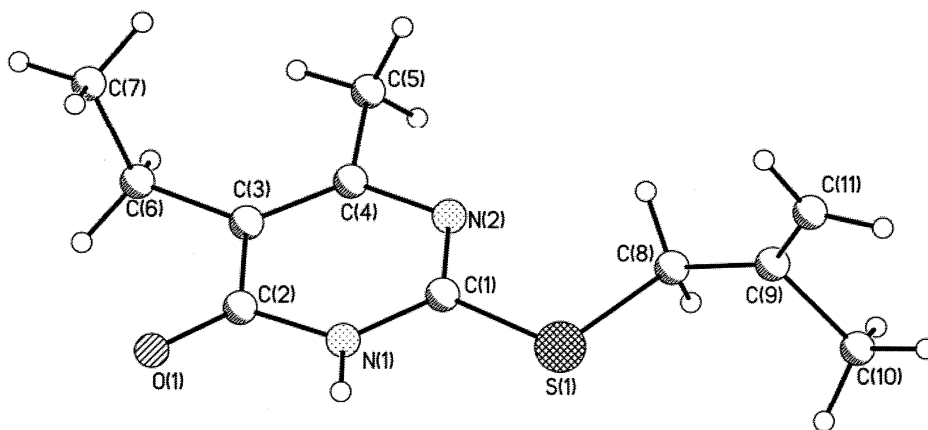


Рис. 1. Общий вид молекулы 3b по результатам РСА и принятая в структурном эксперименте нумерация атомов

В ИК-спектрах синтезированных соединений 2–7 полоса карбонильной группы находится в широкой области  $1630\text{--}1680 \text{ см}^{-1}$ . По-видимому, в зависимости от условий реакций и природы реагентов, образующиеся S-производные 2-тиоурацилов могут быть как вовлечёнными в ММВС (полоса колебаний  $\text{C}=\text{O}$  около  $1640 \text{ см}^{-1}$ ), так и находиться в свободном состоянии (полоса колебаний около  $1680 \text{ см}^{-1}$ ).

В масс-спектрах соединений 4a–с отсутствуют пики молекулярных ионов и имеются два пика  $[\text{M--HBr}]$ . Это обусловлено тем, что в условиях съёмки хромато-масс-спектров происходит дегидробромирование в инжекторе (температура  $200\text{--}250^\circ\text{C}$ ) и образуются тиазолопиримидиновые структуры с экзо- и эндоциклической двойной связью.

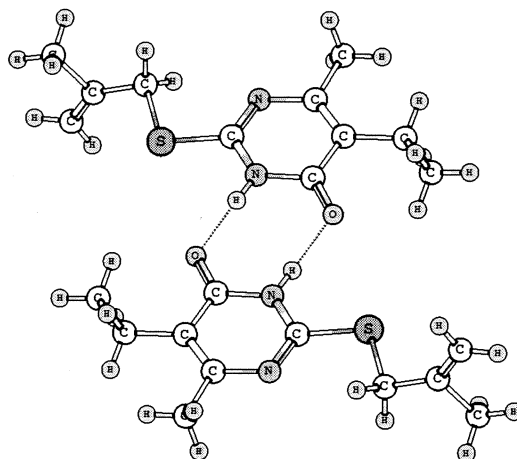


Рис. 2. Фрагмент структуры кристалла 2-металлилтио-6-метил-5-этил-4(3*H*)-пиримидинона

### Заключение

Установлено, что 6-метил-2-тиоурацил, 6-трифторметил-2-тиоурацил и 6-метил-5-этил-2-тиоурацил реагируют с галогеналкенами в воде, диметилформамиде, этаноле с образованием соответствующих *S*-производных, при этом впервые синтезированы 2-аллилтио-(2с), 2-металлилтио-(3с), 2-(2-бромаллил)тио-(4а-с), 2-пренилтио-(5б, с) и 2-(1-хлораллил)-(6, 7а-с)-6-метил-(а), -6-метил-5-этил-(б) -6-трифторметил-4(3*H*)-пиримидинон (с). Разработан одnoreакторный синтез 2-аллилтио-4(3*H*)-пиримидинонов. Методом конкурирующих реакций показано, 6-трифторметил-2-тиоурацил является более реакционноспособным, чем 6-метил-2-тиоурацил в реакции с 3-бромпропеном.

Найдено, что 2-(2-бромаллил)тио-4(3*H*)-пиримидиноны претерпевают при 200–250 °С превращения с образованием тиазолопиримидиновых структур.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы «УМНИК».

### Литература

1. Рахимов, А.И. Особенности синтеза 2-алкил(арилалкил)тио-6-метилпиримидин-4(3*H*)-онов и 2-алкил(арилалкил)окси-6-метилпиримидинов / А.И. Рахимов, Е.С. Титова // Журнал органической химии. – 2007. – Т. 43. – Вып. 1. – С. 92–98.
2. Miller, W.H. The synthesis of some 6-substituted -2-thiouracils / W.H. Miller, M. Alice // Contribution from the Chemotherapy Division. – 1948. – Feb. – С. 500–502.
3. Ondi, L. Brominated 4-(trifluoromethyl)pyrimidines: A Convenient Access to Versatile Intermediates / L. Ondi, O. Lefebvre, M. Schlosser // Eur. J. Org. Chem. – 2004. – С. 3714–3718.
4. Ким, Д.Г. Иодциклизация 2-аллилтио-4(3*H*)-пиримидинов / Д.Г. Ким, В.И. Шмыгарев // Химия гетероциклических соединений. – 1995. – № 2. – С. 211–213.
5. Сливка, Н.Ю. Галогенциклизация замещенных 2-(алкенилтио)пиримидин-6-онов / Н.Ю. Сливка, Ю.И. Геваза, В.И. Станинец // Химия гетероциклических соединений. – 2004. – № 5. – С. 776–783.
6. CrysAlis CCD, Version 1.171.29.9, release 23–03–2006. – Oxford Diffraction Ltd., 2006.
7. Sheldrick, G.M. // Acta Cryst. – 2008. – А64. – Р. 112.

Поступила в редакцию 24 февраля 2010 г.

## THE SYNTHESIS AND ANALYSIS OF S-ALLYL-2-THIOURACILE DERIVATIVES

New 2-Alkenylthio-4(3*H*)-pyrimidinones were synthesized from various derivatives of 2-thiouraciles and halogenethylenes under water, dimethylformamid and ethyl alcohol. The one-pot

synthesis of S-allyl-derivatives of 2-thiouraciles was developed. Synthesized structures were examined using X-ray analysis, infrared spectroscopy, chromatography-mass spectrometry and NMR  $H^1$  methods.

*Keywords:* 2-thiouraciles, 2-alkenyl-4(3H)-pyrimidinones, halogenethylenes, one-pot synthesis, spectrum of NMR, IR, mass spectrum, X-ray analysis.

**Frolova Tatyana Vladimirovna** – Lecturer, Postgraduate Student of Organic Chemistry Subdepartment, Chemistry Department, South Ural State University.

**Фролова Татьяна Владимировна** – преподаватель, соискатель кафедры органической химии, химический факультет, Южно-Уральский государственный университет.

E-mail: chemitash@mail.ru

**Kim Dmitriy Gynnanovich** – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Organic Chemistry Subdepartment, Chemistry Department, South Ural State University.

**Ким Дмитрий Гымнанович** – доктор химических наук, профессор, кафедра органической химии, химический факультет, Южно-Уральский государственный университет.

**Slepuhin Pavel Alexandrovich** – PhD (Chemistry), Senior staff scientist, Institute of Organic Synthesis, UO RAS.

**Слепухин Павел Александрович** – кандидат химических наук, руководитель группы РСА, Институт органического синтеза, УрО РАН.

E-mail: kim\_dg48@mail.ru

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ 3-МЕРКАПТО-5H-1,2,4-ТРИАЗИНО[5,6-b]ИНДОЛА МЕТОДОМ ЯМР <sup>1</sup>H

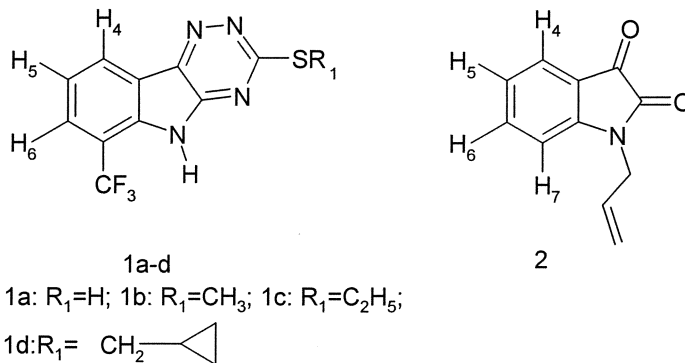
А.В. Журавлёва, Д.Г. Ким

Методом ЯМР <sup>1</sup>H изучены многие 3-алкенилтио- и 3-арилтио-5H-[1,2,4]триазино[5,6-b]индолы, (5H-[1,2,4]триазино[5,6-b]индолил-3-тио)ацетонитрил, [1,2,4]триазино[5,6-b]индолил-3-тиоуксусная кислота и ее метиловый и этиловый эфиры.

Ключевые слова: спектры ЯМР <sup>1</sup>H, 3-алкенилтио-, 3-арилтио-5H-[1,2,4]триазино[5,6-b]индолы, [1,2,4]триазино[5,6-b]индолил-3-тиоуксусная кислота и ее эфиры.

## Введение

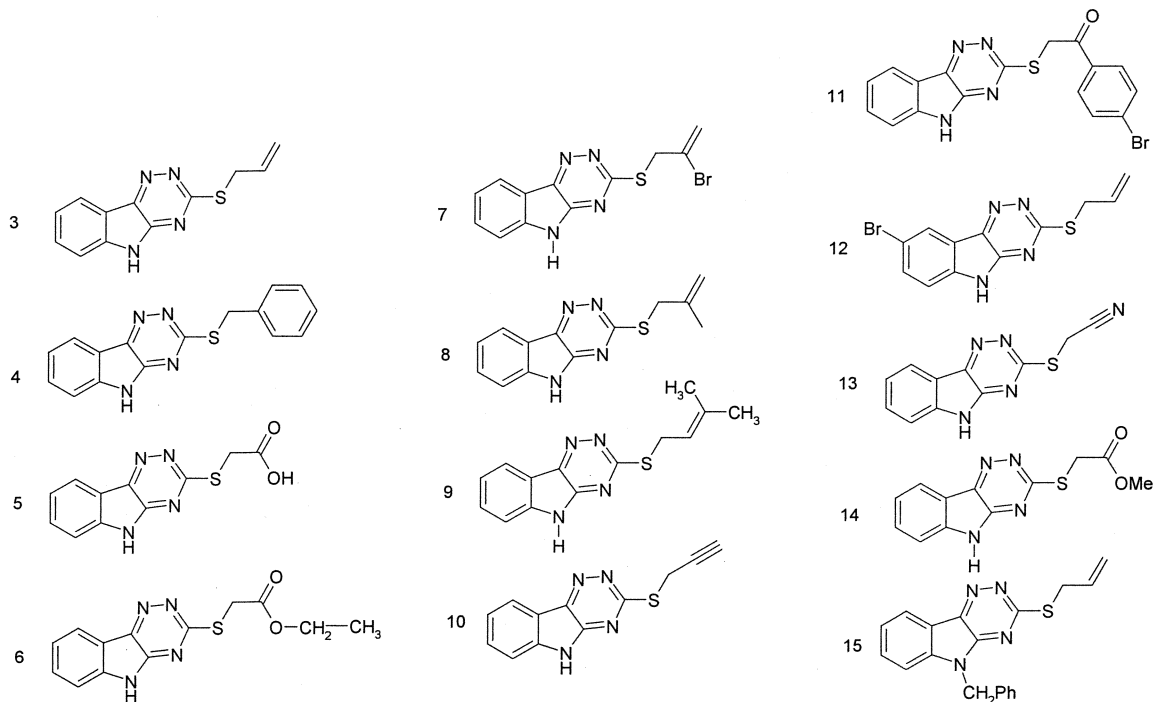
В литературе [1] имеются данные ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C для 3-меркапто-, 3-метилтио-, 3-этилтио-, 3-циклопропилметилтио-6-трифторметил-1,2,4-триазино[5,6-b]индола (**1a-d**). Сигналы протонов индольного цикла в этих соединениях, как описано авторами, образуют в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H два дублета при 7,6–8,6 (H<sub>6</sub>) и 7,8–8,3 (H<sub>4</sub>) м.д. и один триплет при 7,1–7,6 (H<sub>5</sub>) м.д. Сигналы протонов NH-группы проявляются в области 9,3–9,8 м.д. В N-аллилизатине (**2**) протоны H<sub>4</sub> и H<sub>7</sub> образуют дублеты при 7,54 и 7,04 м.д., а протоны H<sub>5</sub> и H<sub>6</sub> – триплеты при 7,11 и 7,62 м.д. Протоны NCH<sub>2</sub>-группы дают дублет при 4,28 м.д. (*J*=4,8 Гц), сигнал протона CH= наблюдается в спектре в виде мультиплета при 5,84 м.д., а протоны =CH<sub>2</sub> аллильной группы образуют дублет при 5,16 м.д. (*J*=10,4 Гц, *цис*-) и 5,31 м.д. (*J*=17,3 Гц, *транс*-). В настоящей работе нами был получен ряд производных 1,2,4-триазино[5,6-b]индол-3-тиона и проанализированы их ЯМР <sup>1</sup>H-спектры.



## Обсуждение результатов и экспериментальная часть

Ранее описан синтез 3-аллилтио-, 3-бензилтио-5H-[1,2,4]триазино[5,6-b]индолов (**3**, **4**) [1] и [1,2,4]триазино[5,6-b]индолил-3-тиоуксусной кислоты и ее этилового эфира (**5**, **6**) [2]. Однако в данных работах отсутствуют данные ЯМР <sup>1</sup>H-спектров. В настоящей работе алкилированием в суперосновной среде (KOH–H<sub>2</sub>O–DMCO) 1,2,4-триазино[5,6-b]индол-3-тиона и 8-бром-1,2,4-триазино[5,6-b]индол-3-тиона получены 3-(2-бромпропенилтио)-, 3-металлилтио-, 3-пренилтио-, 3-пропаргилтио-, 3-*пара*-бромфенацилтио-5H-[1,2,4]триазино[5,6-b]индолы (**7–11**) и 8-бром-3-аллилтио-5H-[1,2,4]триазино[5,6-b]индол (**12**) соответственно. При алкилировании в тех же условиях 1,2,4-триазино[5,6-b]индол-3-тиона хлористым ацетонитрилом и метиловым эфиром монохлоруксусной кислоты синтезированы (5H-[1,2,4]триазино[5,6-b]индолил-3-тио)ацетонитрил (**13**) и метил([1,2,4]триазино[5,6-b]индолил-3-тио)ацетат (**14**) соответственно. Дальнейшее алкилирование бромистым бензилом соединения **1a** приводит к образованию 3-аллилтио-5-бензил-[1,2,4]триазино[5,6-b]индола (**15**).





Спектры ЯМР <sup>1</sup>Н растворов веществ в ДМСО-d<sub>6</sub> получены на спектрометре Bruker DRX-400 (400 МГц), внутренний стандарт ТМС. Данные спектров ЯМР <sup>1</sup>Н соединений 3–15 представлены в таблице.

Данные ЯМР <sup>1</sup>Н-спектров синтезированных соединений

Группа	Значение химического сдвига (м.д.)												
	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
SCH <sub>2</sub>	3,98	4,57	4,10	4,19	4,42	3,99	3,94	4,13	4,96	3,97	4,40	4,19	4,00
Индольное кольцо	8,31	8,31	8,30	8,30	8,32	8,30	8,32	8,31	8,28	7,55	8,34	8,31	
	7,68	7,70	7,70	7,70	7,70	7,70	7,69	7,71	7,68	8,46	7,73	7,69	
	7,58	7,60	7,57	7,59	7,60	7,59	7,57	7,60	7,56	7,82	7,62	7,59	
	7,42	7,44	7,44	7,44	7,45	7,44	7,43	7,45	7,42		6,99	7,44	
NH	–	12,68	12,68	12,68	12,70	12,63	12,70	12,73	12,51	12,82	12,84	12,69	–
=CH <sub>2</sub>	5,17	–	–	–	5,63	4,91	–	–	–	5,17	–	–	5,13
	5,41	–	–	–	6,15	5,13	–	–	–	5,41	–	–	5,35
–CH=	6,05	–	–	–	–	–	5,42	–	–	6,05	–	–	6,02
CH <sub>3</sub>	–	–	–	1,22	–	1,86	1,77	–	–	–	–	3,69	–
							1,72						

Сигналы протонов SCH<sub>2</sub> групп в соединениях 3, 9, 10, 12, 15 образуют дублет, а в соединениях 4, 5, 7, 8, 11, 13 и 14 протоны SCH<sub>2</sub> группы образуют синглет. Химсдвиги у соединений 4 и 13 смещены в слабое поле на 0,59 и 0,42 м.д. по сравнению с соединением 3, что обусловлено электроноакцепторными свойствами бензольного кольца и C≡N группы соответственно. Введение электронодонорной группы CH<sub>3</sub> в аллильный фрагмент в соединении 8 не приводит к смещению химсдвига протонов SCH<sub>2</sub> в отличие от случая, когда появляется электроноакцепторный атом брома в аллильной группе у соединения 7, приводящий к смещению сигнала на 0,44 м.д. по сравнению с соединением 3. В соединении 11 химсдвиг максимально смещен в слабое поле (на 1,08 м.д. по сравнению с соединением 3) из-за влияния карбонильной группы. В соединении 6 сигнал протонов SCH<sub>2</sub> группы накладывается на сигнал протонов OCH<sub>2</sub> группы и образует мультиплет в области 4,19 м.д. Замена атома водорода в соединении 5 на метильную (соединение 14) или этильную (соединение 6) группу существенно не влияет на значение химсдвига протонов SCH<sub>2</sub> группы и изменяется на 0,09 м.д. Протоны NCH<sub>2</sub> группы в соединении 15 образуют синглет при 5,62 м.д.

В соединениях 3, 12 и 15 каждый из геминальных протонов =CH<sub>2</sub> аллильной группы образует дублет дублетов при 5,13–5,17 м.д. ( $J=10,00$ – $10,02$  Гц,  $J=1,29$ – $1,71$  Гц, *цис*-) и при 5,35–5,41 ( $J=1,63$ – $1,71$  Гц,  $J=16,98$ – $17,01$  Гц, *транс*-), что объясняется взаимодействиями, показанными на рис. 1.

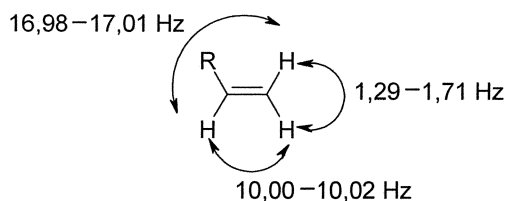


Рис. 1. Константы спин-спинового взаимодействия протонов в группе =CH<sub>2</sub> в соединениях 3, 12 и 15

В соединении 7 из-за влияния электроноакцепторного атома брома происходит смещение сигналов протонов =CH<sub>2</sub> группы в сторону слабого поля на 0,5 (*цис*-) и 0,8 (*транс*-) м.д. по сравнению с соединениями 3, 12 и 15. Электронодонорная группа CH<sub>3</sub> в соединении 8 наоборот смещает сигналы протонов =CH<sub>2</sub> группы в сильное поле на 0,2 (*цис*-) и 0,2 (*транс*-) м.д.

В ЯМР <sup>1</sup>H-спектре соединениях 3, 12 и 15 протон CH= дает мультиплет при 6,02–6,05 м.д. Мультиплетность этого сигнала объясняется дальними спин-спиновыми взаимодействиями этого протона с протонами двух соседних атомов углерода: =CH<sub>2</sub> и SCH<sub>2</sub>. В соединении 9 данный протон смещен на 0,6 м.д. в область 5,42 м.д. из-за наличия двух метильных групп.

Протоны метильной группы в соединении 8 образуют синглет в области 1,86 м.д. В соединении 9 протоны каждой метильной группы образуют расщепленные сигналы при 1,77 и 1,72 м.д. за счет дальних взаимодействий с протоном CH= группы.

Протоны метильной группы соединения 6 взаимодействуют с протонами соседней CH<sub>2</sub> группы и в связи с этим дают триплет при 1,22 м.д. ( $J=7,09$  Гц). Протоны ОСН<sub>3</sub> группы в соединении 14 образуют синглет при 3,69 м.д., так как являются эквивалентными протонами и не взаимодействуют с другими атомами водорода.

В соединении 10 протон CH≡ группы в спектре ЯМР <sup>1</sup>H образует триплет при 3,18 м.д. ( $J=2,60$  Гц), что можно объяснить дальними взаимодействиями этого протона с протонами SCH<sub>2</sub> группы, которые в свою очередь образуют синглет при 4,13 м.д. Замена атома углерода при тройной связи на электроноакцепторный атом азота в соединении 13 смещает сигнал протонов SCH<sub>2</sub> группы на 0,27 м.д. в сторону слабого поля.

Так как индуцированное поле в случае ароматических протонов усиливает приложенное поле, то такие протоны вследствие сильного дезэкранирования, вызываемого вращением π-электронов, поглощают в значительно более слабом поле [3]. Поэтому протоны индольного кольца в соединениях 3–11, 13 и 14 дают сигналы в области 8,28–8,34 м.д., 7,68–7,73; 7,56–7,62; 6,99–7,45 м.д. В наиболее слабой области протон H<sub>9</sub> образует дублет, сигналы которого из-за дальних спин-спиновых взаимодействий расщепляется на триплет. Такой же тип сигналов образует протон H<sub>6</sub> при 7,56–7,62 м.д. Протоны H<sub>7</sub> и H<sub>8</sub> образуют более расщепленные сигналы по сравнению с протонами H<sub>6</sub> и H<sub>9</sub>. Это можно объяснить их взаимодействиями с двумя соседними протонами H<sub>6</sub>, H<sub>8</sub> и H<sub>7</sub>, H<sub>9</sub>, соответственно, а также дальними взаимодействиями протона H<sub>7</sub> с протоном H<sub>9</sub> и протона H<sub>8</sub> с протоном H<sub>6</sub> (рис. 2).

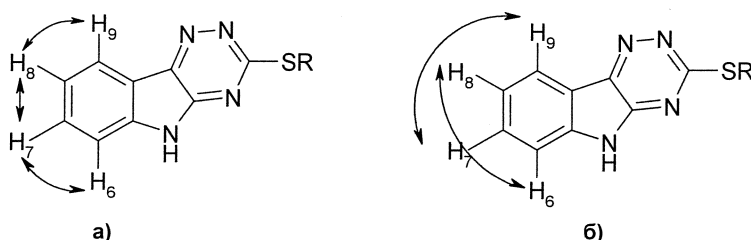


Рис. 2. Ближние (а) и дальние (б) спин-спиновые взаимодействия протонов индольного кольца в соединениях 3–11, 13 и 14

В соединении 12 в индольном кольце имеется атом брома и уменьшается число взаимодействующих протонов, мультиплетность сигналов упрощается. Введение электроноакцепторного атома брома приводит к смещению сигналов ароматических протонов в сторону слабого поля на 0,15 м.д. по сравнению со спектром соединения 3. В спектре соединения 12 проявляется два дублета при 7,55 м.д. ( $J=8,61$  Гц) и при 8,46 м.д. ( $J=1,95$  Гц), дублет дублетов при 7,82 м.д. ( $J=8,61$  Гц,  $J=1,95$  Гц). В литературе [3] известно, что константа спин-спинового взаимодействия протонов, находящихся в *орто*-положении, составляет 7–10 Гц, в *мета*-положении 2–3 Гц, а для

протонов в *para*-положении характерно более слабое взаимодействие и приводятся минимальные значения констант 0–1 Гц. Таким образом, мультиплетность сигналов протонов в соединении **12** объясняется взаимодействиями протонов  $\text{H}_6$  и  $\text{H}_7$ , находящихся в *ortho*-положении, и протонов  $\text{H}_7$  и  $\text{H}_9$ , расположенных в *meta*-положении (рис. 3). На сигналы протонов  $\text{SCH}_2$  группы и аллильной группы введение атома брома в индольное кольцо влияния не оказывает.

Ароматические протоны бензольного кольца в соединении **11** образуют два дублета при 8,04 м.д. ( $J=8,59$  Гц) и при 7,82 м.д. ( $J=8,59$  Гц), что связано с наличием пары двух протонов, расположенных в *ortho*-положении (рис. 4).

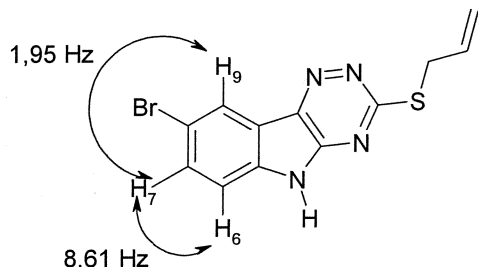


Рис. 3. Константы спин-спинового взаимодействия протонов индольного кольца в соединении **12**

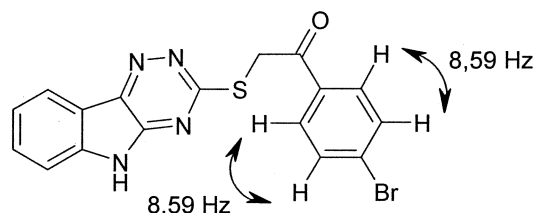


Рис. 4. Константы спин-спинового взаимодействия протонов бензольного кольца в соединении **14**

Протоны NH в ароматических гетероциклических соединениях, как правило, проявляются в очень слабых полях 9–12 м.д. [4]. В соединениях **4–14** протон группы NH проявляется в виде мультиплета в области 12,51–12,84 м.д. Для соединений **1a–d** смещение химсдвига NH протона в область 9 м.д. обусловлено присутствием группы  $\text{CF}_3$ .

### Литература

1. Ram, V. Synthesis of 1,2,4-Triazino[5,6-*b*]indoles and related compounds / V. Ram // Arch. Pharm. (Weinheim). – 1980. – V. 313. – P. 108–113.
2. Производные тиомочевины и тиосемикарбазида. Строение, превращения и фармакологическая активность / А.Б. Томчин, О.Ю. Урюпов, Т.И. Жукова и др. // Химико-фармацевтический журнал. – 1997. – Вып. 31. – № 3. – С. 19–27.
3. Казицына, Л.А. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии / Л.А. Казицына, Н.Б. Куплетская. – М.: Высшая школа, 1971. – 264 с.
4. Грандберг, И.И. Органическая химия / И.И. Грандберг. – М.: Дрофа, 2002. – 544 с.

Поступила в редакцию 10 марта 2010 г.

## THE RESEARCH OF DERIVATIVES OF 3-MERCAPTO-5H-1,2,4-TRIAZINE[5,6-*b*]INDOLE

Many 3-alkenylthio- and 3-arylthio-5H-[1,2,4]triazino[5,6-*b*]indols, (5H-[1,2,4]triazino[5,6-*b*]indol-3-ylthio)acetonitrile, (5H-[1,2,4]triazino[5,6-*b*]indol-3-ylthio)acetic acid and her methyl and ethyl ethers are investigated by  $^1\text{H}$  NMR.

*Keywords:*  $^1\text{H}$  NMR spectrums, 3-alkenylthio- and 3-arylthio-5H-[1,2,4]triazino[5,6-*b*]indols, (5H-[1,2,4]triazino[5,6-*b*]indol-3-ylthio)acetic acid and her ethers.

**Zhuravlyova Anastasia Vladimirovna** – Lecturer, Postgraduate Student of Organic Chemistry Subdepartment, Chemistry Department, South-Ural State University.

**Журавлёва Анастасия Владимировна** – преподаватель, соискатель кафедры органической химии, химический факультет, Южно-Уральский государственный университет.

E-mail: zhurav666@rambler.ru

**Kim Dmitriy Gymnanovich** – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Organic Chemistry Subdepartment, Chemistry Department, South-Ural State University.

**Ким Дмитрий Гымнанович** – доктор химических наук, профессор, кафедра органической химии, химический факультет, Южно-Уральский государственный университет.

E-mail: kim\_dg48@mail.ru

# Аналитическая химия

УДК 543.08+543.422.7

## ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ПОГРЕШНОСТЕЙ ФОТОМЕТРИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЗАКОНА НАКОПЛЕНИЯ ОШИБОК И МЕТОДА МОНТЕ-КАРЛО

*В.И. Голованов, Е.И. Данилина*

В вычислительном эксперименте, при сочетании закона распространения ошибок и метода Монте-Карло, исследовано влияние погрешностей приготовления растворов, погрешностей холостого опыта и погрешностей измерения пропускания на метрологические характеристики фотометрического анализа. Найдено, что результаты прогнозирования погрешностей аналитическим и статистическим методами взаимосогласованы. Показано, что особенностью метода Монте-Карло является возможность прогнозирования закона распределения погрешностей в фотометрии. На примере сценария рутинного анализа рассмотрено влияние гетероскедастичности разброса вдоль градуировочного графика на качество анализа.

*Ключевые слова:* фотометрический анализ, закон накопления ошибок, градуировочный график, метрологические характеристики, метод Монте-Карло, стохастическое моделирование.

### Введение

Прогнозирование погрешностей фотометрического анализа в основном строят на использовании закона накопления ошибок (ЗНО) [1, 2]. Для случая линейной формы закона светопоглощения:  $-\lg T = A = \epsilon lc$ , ЗНО обычно записывают уравнением:

$$\frac{s_A}{A} = \frac{s_c}{c} = -\frac{0,434 \cdot 10^A}{A} s_T. \quad (1)$$

При этом стандартное отклонение измерения степени пропускания предполагается постоянным во всем динамическом интервале фотометра. Вместе с тем, как отмечают в [1], кроме аппаратурных погрешностей на точность анализа влияют погрешность холостого опыта, погрешность настройки пределов шкалы прибора, кюветная погрешность, химические факторы, погрешность установки аналитической длины волны. Эти факторы считают основными источниками погрешности результата анализа. Вкладами в накопленную погрешность точности приготовления градуировочных растворов обычно пренебрегают.

Отсюда видим, что уравнение (1) не имеет существенной прогностической силы, поскольку учитывает влияние только одного фактора. Кроме того, уравнение (1) является следствием приближенного разложения закона светопоглощения в ряд Тейлора. Отсюда возникает вопрос о его точности, обусловленной пренебрежением членами разложения выше первого порядка. Математический анализ остатков разложения сопряжен с вычислительными трудностями и в практике химического анализа не применяется.

Целью данной работы является изучение возможности применения метода Монте-Карло (метода статистических испытаний) [3] в качестве независимого метода для изучения и прогнозирования накопления погрешностей фотометрического анализа, дополняющего и углубляющего возможности ЗНО.

### Теоретическая часть

В этой работе будем полагать, что итоговая случайная погрешность градуировочной функции обусловлена не только инструментальными погрешностями измерения оптической плотности, но и погрешностями настройки шкалы прибора на 0 и 100 % пропускания (погрешность хо-

лостого опыта), а также погрешностями приготовления градуировочных растворов. Другими, названными выше, источниками погрешностей пренебрегаем. Тогда перепишем уравнение закона Бугера–Ламберта–Бэра в удобной для дальнейшего построения форме:

$$A = \varepsilon l c_{st} \frac{V_a}{V_{fl}} + A_{bl} = k \frac{V_a}{V_{fl}} + A_{bl} = kc' + A_{bl}. \quad (2)$$

В этом уравнении  $c_{st}$  – концентрации головного стандартного раствора окрашенного вещества, аликвоты ( $V_a$ ) которого разбавляют в колбах с номинальным объёмом  $V_{fl}$  для получения градуировочной серии растворов,  $A_{bl}$  – оптическая плотность раствора холостого опыта. Поскольку при фотометрировании оптическую плотность испытуемых растворов измеряют относительно холостого раствора, т. е.  $A_{bl}$  принимают за условный нуль, то  $A_{bl} = 0$ . (Заметим, что измеренное при этом значение оптической плотности можно называть условной экстинкцией.) В уравнении (2) безразмерная величина  $c'$  имеет смысл концентрации рабочего раствора, выраженной в единицах концентрации головного стандарта. Коэффициент  $k$  назовем экстинкцией стандарта, поскольку  $A_{st} = \varepsilon l c_{st}$  при  $c' = 1$ .

Применим к выражению (2) оператор закона накопления случайных ошибок, полагая  $V_a$ ,  $V_{fl}$  и  $A_{bl}$  случайными величинами. Получаем:

$$s_{A'}^2 = s_{A_{bl}}^2 + \left(\frac{k}{V_{fl}}\right)^2 s_{V_a}^2 + \left(\frac{kV_a}{V_{fl}^2}\right)^2 s_{V_{fl}}^2. \quad (3)$$

Еще одной независимой случайной величиной, влияющей на разброс значений  $A$ , является степень пропускания, поскольку

$$A = -\lg T, \quad (4)$$

поэтому к дисперсиям в левой части уравнения (3) добавляем еще одно слагаемое:

$$s_A^2 = (0,434 \cdot 10^A)^2 s_T^2 + s_{A_{bl}}^2 + \left(\frac{kV_a}{V_{fl}}\right)^2 s_{r,V_a}^2 + \left(\frac{kV_a}{V_{fl}^2}\right)^2 s_{V_{fl}}^2. \quad (5)$$

В этой окончательной записи закона накопления ошибок постоянны абсолютные стандартные отклонения  $T$ ,  $A_{bl}$  и  $V_{fl}$ , а для  $V_a$  постоянна относительная стандартная погрешность.

При построении стохастической модели градуировочной функции на основе метода Монте-Карло считаем, что возможные значения  $x_i$  случайных величин  $T$ ,  $A_{bl}$ ,  $V_a$  и  $V_{fl}$ , распределены по нормальному закону. Согласно принципу Монте-Карло, возможные значения будем разыгрывать по методу обратной функции [3]:

$$x_i = M(x_i) + F^{-1}(r_j) \cdot s_{x_i}, \quad (6)$$

где  $M(x)$  – математическое ожидание (действительное значение) переменной,  $F(r_j)$  – функция Лапласа–Гаусса,  $r_j$  – возможные значения равномерно распределенной на интервале  $(0,1)$  случайной величины  $R$ , т. е. случайные числа,  $s_{x_i}$  – стандартное отклонение соответствующей переменной,  $i = 1 \dots m$  – порядковый номер независимой случайной величины. После подстановки выражения (6) в уравнения (4) и (2) имеем:

$$A' = -\lg x_1 = -\lg 10^{-A'} + F^{-1}(r_j) s_T, \quad (7)$$

где  $A'' = k \frac{x_3}{x_4} + x_2$ .

Вычисления по уравнению (7) возвращают отдельную реализацию градуировочной функции, т.е. зависимость  $A'$  от математического ожидания  $M(c')$  (номинального значения  $c'$ ). Поэтому запись (7) является аналитическим выражением случайной функции [3]. Сечения этой функции получают при многократном разыгрывании случайных чисел в каждой точке градуировочной зависимости. Выборочную совокупность реализаций обрабатывают методами математической статистики с целью оценивания генеральных параметров градуировки и проверки гипотез о свойствах генеральной совокупности.

Очевидно, что рассматриваемые нами два подхода к проблеме прогнозирования метрологических характеристик в фотометрии – на основе ЗНО, с одной стороны, и на основе метода Монте-Карло, с другой, должны дополнять друг друга. В частности, из уравнения (5) можно получить результат при гораздо меньшем, по сравнению с (7), объёме вычислений, а также проранжиро-

вать случайные величины по значимости их вкладов в результирующую погрешность. Ранжирование позволяет отказаться от отсеивающего эксперимента при статистических испытаниях и априори исключить из рассмотрения малозначимые переменные. Уравнение (5) несложно проанализировать математически для того, чтобы судить о характере вкладов факторов в общую дисперсию. Частные вклады факторов можно подразделить на независимые от  $A$ , либо возрастающие с увеличением оптической плотности. Поэтому  $s_A$  как функция  $A$  должна быть монотонно возрастающей зависимостью, лишенной минимума. При аппроксимации экспериментальных данных уравнением (5) частные вклады одинакового характера будут смешиваться, например, кюветная погрешность может смешиваться с погрешностью холостого опыта. С другой стороны, при статистических испытаниях модели методом Монте-Карло можно выявить такие важные свойства градуировочного графика как закон (законы) распределения погрешностей, а также оценить быстроту сходимости выборочных оценок к генеральным. На основе ЗНО такой анализ невозможен.

### Описание вычислительного эксперимента

При построении имитационной модели градуирования полагаем, что градуировочная серия растворов приготовлена в мерных колбах с номинальной вместимостью 50 мл и предельной погрешностью  $\pm 0,05$  мл. В серию колб добавляют от 1 до 17 мл головного стандартного раствора с погрешностью пипетирования  $\geq 1$  %. Погрешности измерения объемов оценивали по справочнику [4]. Аликвоты вносят с равномерным шагом 1 мл. Всего в серии 17 растворов, оптическая плотность которых охватывает интервал от 0,1 до 1,7 ед. Тогда в уравнении (2) коэффициент  $k = 5$ . Погрешность холостого опыта принимаем на уровне 0,01 ед. оптической плотности. Погрешности измерения степени пропускания, согласно [1], зависят только от класса прибора и находятся в интервале от 0,1 до 0,5 %  $T$ .

Для большей привязки условий вычислительного эксперимента к лабораторному эксперименту воспользовались данными [1] по воспроизводимости измерений оптических плотностей растворов  $K_2Cr_2O_7$  в присутствии 0,05 М  $H_2SO_4$  на спектрофотометре СФ-26. Авторы [1] аппроксимируют экспериментальные данные на интервале  $A = 0,1 \dots 1,5$  уравнением параболы:

$$s_{\text{восп}} \cdot 10^3 = 7,9 - 3,53A + 10,3A^2. \quad (8)$$

Нам удалось подогнать расчеты по теоретическому уравнению (5) к расчетам по эмпирическому уравнению (8) с использованием оптимизационного метода Ньютона. Нашли, что уравнение (5) удовлетворительно описывает эксперимент при  $s(T) = 0,12$  %,  $s(A_{bl}) = 0,007$  и  $s_r(V_a) = 1,1$  %.

Приведенные в предыдущем абзаце независимые оценки погрешностей хорошо согласуются с найденными при подгонке. Для вычислений по уравнению (7) создана программа в виде формы листа электронных таблиц MS Excel. Наиболее существенной особенностью нашей Excel-программы является использование выражения НОРМСТОБР(СЛЧИС()) для генерирования нормально распределенных погрешностей, см. уравнение (6). В специальной литературе по статистическим вычислениям в Excel [5] подробно описана утилита «Генерация случайных чисел», которую во многих случаях предпочтительно заменять на функции типа НОРМСТОБР(СЛЧИС()). Такая замена особенно удобна при создании собственных программ для моделирования методом Монте-Карло.

### Результаты и их обсуждение

Прежде чем приступать к статистическим испытаниям, оценим вклады слагаемых в левой части уравнения (5) в общую дисперсию оптической плотности. Для этого каждое слагаемое нормируют на общую дисперсию. Расчеты выполнены при  $s(T) = 0,12$  %,  $s(A_{bl}) = 0,007$ ,  $s_r(V_a) = 1,1$  % и  $s(V_{fl}) = 0,05$ . Результаты вычислений показаны на рис. 1. Видим, что вкладом в общую дисперсию погрешностей измерения  $V_{fl}$  можно пренебречь.

Тогда как вклады другой, влияющей на погрешности приготовления растворов, величины  $V_a$  доминируют в интервале оптических плотностей 0,8...1,2. Однако этот вывод не имеет общего характера, поскольку при измерениях на фотометре с  $s(T) = 0,5$  % погрешности градуировки, согласно расчету, определяются главным образом, разбросом  $A_{bl}$  и разбросом  $T$ . На рис. 2 сравниваются относительные ошибки измерений оптических плотностей, прогнозируемых на основе ЗНО (сплошная линия) и метода Монте-Карло (значки). При статистических испытаниях кривую

ошибок восстанавливали по 100 реализациям градуировочной зависимости (1700 значениям оптических плотностей). Видим, что оба прогноза взаимно согласованы. Точки равномерно группируются возле теоретической кривой. Однако даже при таком, довольно внушительном, статистическом материале полной сходимости не наблюдается. Во всяком случае, разброс не позволяет выявить приближенный характер ЗНО, см. введение.

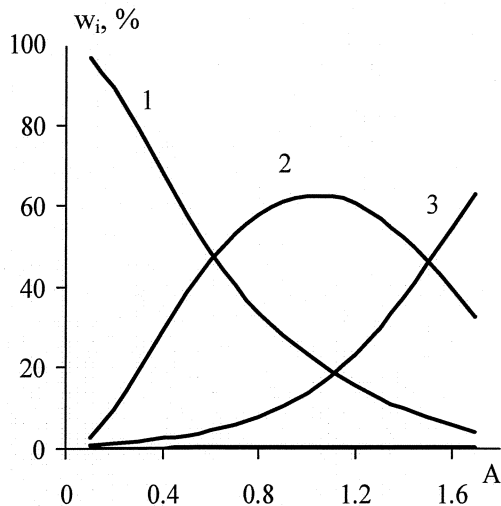


Рис. 1. Весовые вклады слагаемых уравнения (5) в дисперсию A: 1 – для  $A_{\text{ф}}$ ; 2 – для  $V_a$ ; 3 – для T; 4 – для  $V_{\text{п}}$

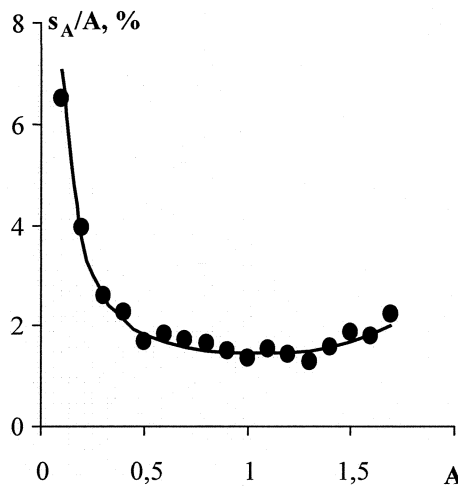


Рис. 2. Кривая погрешностей градуировочного графика

Из теории математической статистики известно [3], что при интервальном оценивании математического ожидания случайной величины надежность оценивания повышается, если известен закон распределения для этой величины. Кроме того, в случае нормального распределения оценка является наиболее эффективной. Поэтому исследование закона распределения погрешностей градуировочного графика является важной задачей. При таком исследовании, прежде всего, проверяют гипотезу нормальности разброса оптических плотностей в отдельных точках графика.

Простым способом проверки основной гипотезы являются вычисления коэффициентов асимметрии (a) и коэффициентов эксцесса (e) эмпирических распределений, а также их сравнение с критериальными значениями. Надежность статистических выводов повышается при увеличении объема выборочных данных. На рис. 3 приведены последовательности коэффициентов для 17 сечений градуировочной функции. Коэффициенты вычислены по результатам 100 испытаний в каждой точке. Критические значения коэффициентов для нашего примера равны  $|a| = 0,72$  и  $|e| = 0,23$ .

Из рис. 3 можно сделать вывод о том, что рассеяние значений в точках графика, в целом, не

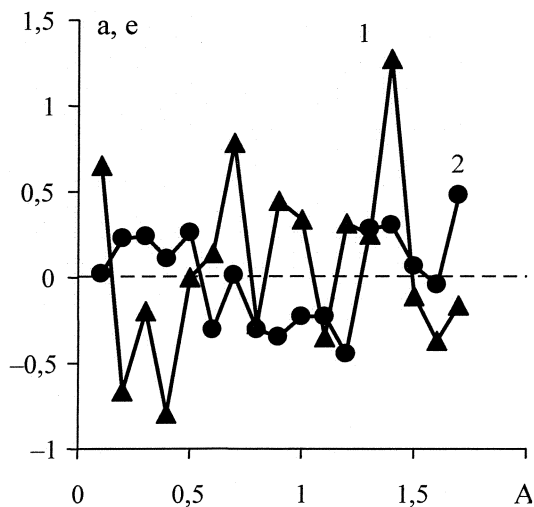


Рис. 3. Коэффициенты эксцесса (1) и коэффициенты асимметрии (2) в точках градуировочного графика

противоречит гипотезе нормальности, поскольку последовательности коэффициентов почти не имеют предпочтительной направленности. Коэффициенты случайным образом локализуются вблизи нулевой линии (показана пунктиром). Для нормального распределения, как известно, математическим ожиданием коэффициента асимметрии и коэффициента эксцесса является нуль. Судя по тому, что при всех сечениях коэффициенты асимметрии существенно ниже критического значения, можно уверенно говорить о симметричности распределения погрешностей градуирования. Возможно, что распределения погрешностей обладают небольшой остроконачностью по сравнению с нормальной кривой распределения. Этот вывод следует из наблюдающегося на рис. 3 небольшого поло-

жительного смещения центральной линии рассеяния коэффициентов эксцесса. Таким образом, из исследования модели обобщенной градуировочной функции фотометрического анализа методом Монте-Карло (2), можно сделать вывод о близком к нормальному распределению погрешностей градуирования. Поэтому вычисления доверительных интервалов для результатов фотометрического анализа с использованием коэффициентов Стьюдента можно считать вполне оправданными.

При выполнении стохастического моделирования была оценена быстрота сходимости выборочных кривых погрешностей (см. рис. 2) к математическому ожиданию кривой. За математическое ожидание кривой погрешностей примем рассчитанную из ЗНО кривую. Близость результатов статистических испытаний с различным числом реализаций градуировки  $n$  к теоретической кривой оценим коэффициентом неопределенности  $1 - R^2$ . Этот коэффициент характеризует долю вариации в выборке, которую не удалось описать теоретически. Нами установлено, что зависимость коэффициента неопределенности от числа реализаций градуировочной функции можно описать эмпирическим уравнением  $1 - R^2 = -2,3n^{-1} + 1,6n^{-1/2} - 0,1$ . Из уравнения получаем, что при  $n = 213$  следует ожидать практически полного совпадения теоретической и эмпирической кривых погрешностей. Таким образом, состоятельную оценку погрешностей фотометрического анализа можно получить только на довольно большом статистическом материале.

Рассмотрим возможности метода статистических испытаний для прогнозирования результатов регрессионного анализа градуировочного графика и использования графика при определении концентраций фотометрируемых растворов. Для этого в качестве сценария выберем измерительную ситуацию рутинного анализа. Построение графика осуществляют при однократных измерениях оптических плотностей серии стандартных растворов. Концентрацию анализируемого раствора находят из графика по 3–4 результатам параллельных измерений. При выборе регрессионной модели следует принять во внимание то, что разброс оптических плотностей в различных точках градуировочного графика неодинаков, см. уравнение (8). В случае гетероскедастичного разброса рекомендуют [1] использовать схему взвешенного метода наименьших квадратов (ВМНК). Однако в литературе мы не встретили четких указаний на причины, по которым классическая схема МНК, одним из условий применимости которой является требование гомоскедастичности разброса, менее предпочтительна. Эти причины можно установить при обработке одного и того же статистического материала, полученного методом Монте-Карло по сценарию рутинного анализа, двумя вариантами МНК – классическим и взвешенным.

В результате регрессионного анализа только одной реализации градуировочной функции получены следующие МНК-оценки:  $k = 4,979$  при  $s_k = 0,023$ . При оценке тех же характеристик ВМНК получаем  $k = 5,000$  при  $s_k = 0,016$ . Регрессии восстанавливали по 17 стандартным растворам. Концентрации в градуировочной серии возрастали в арифметической прогрессии, а оптические плотности изменялись столь же равномерно на интервале от 0,1 до 1,7 ед. В случае ВМНК статистические веса точек градуировочного графика находили с использованием рассчитанных по уравнению (5) дисперсий.

Дисперсии оценок  $k$  тем и другим методом статистически неразличимы по критерию Фишера при 1 %-ном уровне значимости. Однако при том же уровне значимости МНК-оценка  $k$  отличается от ВМНК-оценки по  $t$ -критерию. МНК-оценка коэффициента градуировочного графика смещена относительно действительного значения  $M(k) = 5,000$ , судя по  $t$ -тесту при 5 %-ном уровне значимости. Тогда как взвешенный МНК дает оценку, которая не содержит систематической погрешности.

Теперь выясним, каким образом пренебрежение гетероскедастичностью может отразиться на качестве химического анализа. В таблице приведены результаты имитационного эксперимента по анализу 17 контрольных проб окрашенного вещества с различной концентрацией. Причем каждая аналитическая серия включала четыре раствора, т.е. для каждой пробы выполнено по четыре параллельных определения. Для обработки результатов использовали две разные градуировочные зависимости: одна была восстановлена простым МНК, а вторая – взвешенным. Полагаем, что контрольные растворы приготавливались для анализа точно так же, как градуировочные.

Из таблицы видим, что действительные значения концентраций контрольных растворов как в случае ВМНК, так и в случае МНК не выходят за пределы доверительных интервалов, т.е. результаты анализа не содержат значимых систематических погрешностей. Предельные погрешности того и другого метода статистически не различаются, иными словами, и та и другая оценка



Сравнение результатов определения концентраций контрольных растворов двумя методами

№ п/п	с', задано	с', найдено (P = 95 %)	
		МНК	ВМНК
1	0,020	0,021±0,002	0,021±0,002
2	0,040	0,041±0,001	0,041±0,001
3	0,060	0,061±0,003	0,061±0,003
4	0,080	0,080±0,004	0,080±0,004
5	0,100	0,098±0,004	0,098±0,004
6	0,120	0,122±0,006	0,121±0,006
7	0,140	0,140±0,006	0,139±0,006
8	0,160	0,163±0,003	0,162±0,003
9	0,180	0,181±0,006	0,180±0,006
10	0,200	0,201±0,002	0,200±0,002
11	0,220	0,219±0,008	0,218±0,008
12	0,240	0,242±0,002	0,241±0,002
13	0,260	0,262±0,008	0,261±0,008
14	0,280	0,281±0,010	0,280±0,010
15	0,300	0,307±0,015	0,306±0,015
16	0,320	0,325±0,013	0,323±0,013
17	0,340	0,340±0,026	0,339±0,026

ках градуировки статистические веса различаются более чем в 20 раз. Однако обратим внимание на то, что градуировочные функции восстанавливали по 17 точкам графика, тогда как при анализе выполняли только 4 параллельных определения. Поэтому обнаруженное нами значимое различие МНК и ВМНК градуировочных функций и незначительное различие результатов анализа с использованием этих функций можно объяснить существенно различным числом степеней свободы, которыми располагали при построении статистических выводов.

### Заключение

1. Предложен новый подход к стохастическому моделированию в фотометрическом анализе на основе метода Монте-Карло и закона накопления ошибок с использованием табличного процессора Excel.

2. По 100 реализациям градуировочной зависимости показано, что прогнозирование погрешностей аналитическим и статистическим методом взаимосогласованы.

3. Изучены коэффициенты асимметрии и эксцесса вдоль градуировочного графика. Найдено, что вариации погрешностей градуирования подчиняются закону распределения, близкому к нормальному.

4. Рассмотрено влияние гетероскедастичности разброса оптических плотностей при градуировании на качество анализа. Обнаружено, что при рутинных анализах использование простой схемы невзвешенного МНК не приводит к заметному снижению точности результатов анализа.

### Литература

1. Бернштейн, И.Я. Спектрофотометрический анализ в органической химии / И.Я. Бернштейн, Ю.Л. Каминский. – Л.: Химия, 1986. – 200 с.
2. Булатов, М.И. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа / М.И. Булатов, И.П. Калинин. – Л.: Химия, 1986. – 432 с.
3. Гмурман, В.Е. Теория вероятностей и математическая статистика / В.Е. Гмурман. – М.: Высшая школа, 1977. – 470 с.

4. Правдин, П.В. Лабораторные приборы и оборудование из стекла / П.В. Правдин. – М.: Химия, 1988. – 336 с.

5. Макарова, Н.В. Статистика в Excel / Н.В. Макарова, В.Я. Трофимец. – М.: Финансы и статистика, 2002. – 368 с.

*Поступила в редакцию 27 января 2010 г.*

### PREDICTION OF ERRORS IN PHOTOMETRY WITH THE USE OF ACCUMULATION OF ERRORS LAW AND MONTE CARLO METHOD

During computing experiment, in combination of the accumulation of errors law and Monte Carlo method, the influence of solution-making errors, blank experiment errors and optical transmission measurement errors upon metrological performance of photometrical analysis has been studied. It has been shown that the results of prediction by analytical and statistical methods are interconsistent. The unique feature of Monte Carlo method has been found to enable prediction of the accumulation of errors law in photometry. For the version of routine analysis the influence of heteroscedasticity of dispersion along calibration curve upon analysis quality has been studied.

*Keywords: photometric analysis, accumulation of errors law, calibration curve, metrological performance, Monte Carlo method, stochastic modeling.*

**Golovanov Vladimir Ivanovich** – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Analytical Chemistry Subdepartment, South Ural State University.

**Голованов Владимир Иванович** – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой Аналитической химии, Южно-Уральский государственный университет.

E-mail: vigchel@hotmail.ru

**Danilina Elena Ivanovna** – PhD (Chemistry), Associate Professor, Analytical Chemistry Subdepartment, South Ural State University.

**Данилина Елена Ивановна** – кандидат химических наук, доцент, кафедра «Аналитическая химия», Южно-Уральский государственный университет.

E-mail: deicu@mail.ru

## ПРОГНОЗИРОВАНИЕ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК В ТИТРИМЕТРИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА МОНТЕ-КАРЛО

*В.И. Голованов, Е.И. Данилина, Ю.С. Дворяшина*

С использованием многофакторного метода Монте-Карло предложен новый подход к прогнозированию метрологических характеристик в титриметрии. Рассмотрены стохастические модели процедур стандартизации щелочи по сильной кислоте методом максимальной крутизны, а также методом скачка титрования. Показана высокая прогностическая способность стохастических моделей. Так прогнозируемая погрешность метода максимальной крутизны  $s_r = 0,2\%$  в сравнении с экспериментально найденной стандартной погрешностью  $s_r = 0,3\%$ . Обсуждается технология реализации моделей в электронных таблицах Excel.

*Ключевые слова:* потенциометрическое титрование, алкалометрия, погрешности анализа, моделирование кривых титрования, метод Монте-Карло, программирование в Excel.

### Введение

Разработка методик количественного потенциометрического и визуального индикаторного титрования путем экспериментального поиска оптимальных с точки зрения метрологических характеристик анализа условий – процесс трудоемкий и длительный. Поэтому разработка теоретических способов прогнозирования погрешностей результатов анализа представляет существенный теоретический и практический интерес.

Известны разнообразные подходы к прогнозированию систематических погрешностей титриметрии, основанные на математическом моделировании кривых титрования [1, 2]. В частности, авторами [2] предложено использовать степень протекания реакции в точке эквивалентности в качестве критерия возможности количественного определения. Вместе с тем, широко известно, что в точке эквивалентности существенно возрастают случайные погрешности измерения рН, обусловленные резким снижением буферной емкости титруемого раствора. Причем, чем больше степень протекания реакции, тем выше эта погрешность. Поэтому при прогнозировании возможности количественных определений следует также принимать во внимание случайные составляющие погрешностей. Прогнозирование случайных погрешностей является более сложной задачей, связанной с построением и исследованием в вычислительном эксперименте стохастических моделей кривых титрования. Поэтому работы по прогнозированию случайных погрешностей немногочисленны [3, 4]. В работах [3, 4], при стохастическом моделировании по методу Монте-Карло, принимают во внимание только инструментальную погрешность измерения аналитического сигнала на заключительной стадии анализа. Вкладами в отклик погрешностей измерения прочих величин, таких как объем аликвотирования пробы, объемы добавляемого титранта и др. пренебрегают. Кроме того, моделирование осуществляют с использованием специальных вычислительных программ, малодоступных широкому кругу аналитиков.

Целью данной работы является изучение возможности применения метода Монте-Карло (метода статистических испытаний) [5] в вычислительной среде MS Excel для построения стохастических моделей кривых титрования и прогнозирования случайных погрешностей результата анализа на их основе. Здесь мы ограничимся моделированием титрования сильной кислоты щелочью и только некоторыми примерами отыскания конечной точки титрования (КТТ). Основное внимание в работе уделим методологии стохастического моделирования кривых титрования, а также технологии алгоритмизации моделей средствами электронных таблиц Excel.

### Построение стохастической модели

Исходя из общей теории моделирования равновесий в титриметрии [6], построение модели начнем с записи уравнения кривой титрования в неявной форме:

$$T(V_a, V_{OH}, pH) = (V^0 + V_{OH}) \cdot (10^{-pH} - 10^{pH-pK_w}) - V_a c_H + V_{OH} c_{OH} = 0, \quad (1)$$

где  $V^0$  – начальный объем кислоты в сосуде для титрования;  $V_{OH}$  – переменный объем добавленной щелочи;  $V_a$  – аликвота стандартного раствора кислоты;  $c_H$  и  $c_{OH}$  – концентрации (моль/л) титранда и титранта, соответственно. Переменные  $V_a$ ,  $V_{OH}$  и  $pH$  будем считать независимыми случайными величинами, возможные значения которых ( $x_i$ ) распределены по нормальному закону. Согласно принципу Монте-Карло, возможные значения будем разыгрывать по методу обратной функции [5]:

$$x_i = M(x) + F^{-1}(r_i) \cdot \sigma_x, \quad (2)$$

где  $M(x)$  – математическое ожидание (действительное значение) переменной;  $F(x)$  – функция Лапласа–Гаусса;  $r_i$  – возможные значения равномерно распределенной на интервале  $(0,1)$  случайной величины  $R$ , т.е. случайные числа;  $\sigma_x$  – стандартное отклонение переменной. Обратим внимание на то, что, в отличие от [3, 4], мы одновременно разыгрываем несколько случайных величин, т.е. имеем дело с многофакторным методом Монте-Карло.

В результате вычислений по уравнениям (1) и (2) получают отдельную реализацию кривой титрования в виде табличной функции  $pH$  от математического ожидания  $M(V_{OH})$ . Аналитической серией (выборкой) является совокупность  $n$  реализаций. Объем выборки  $n = 20$ , как это принято при разработке методик анализа [7]. Количество и расположение  $m$  точек на кривой титрования в первую очередь определяется алгоритмом отыскания КТТ. Далее, следуя алгоритму метода обработки, из табличной функции находят объем щелочи в точке эквивалентности  $V_e$ , который используют для расчета результата определения по закону эквивалентов. По выборке объема  $n$  оценивают среднее и стандартное отклонение результата анализа.

Уравнения (1) и (2) в сочетании с принятым для того или иного метода алгоритмом установления КТТ назовем стохастической моделью метода (СММ). Стохастическую модель несложно реализовать в виде формы листа электронной таблицы Excel. Форму листа образует совокупность ячеек, связанных формулами. Форма листа является программой, поскольку позволяет производить повторные вычисления с новыми данными по прилагаемой к программе инструкции. Ниже приводится общая схема использования СММ:

Шаг 1. Решают уравнение (1) относительно  $pH$  с детерминированными значениями  $V_a$ ,  $V_{OH}$ , а также с известными  $c_H$ ,  $c_{OH}$  и  $pK_w$ . При этом  $V_{OH}$  задают с постоянным или, в общем случае, переменным шагом. Другими словами, вычисляют не нагруженную погрешностями идеальную кривую титрования.

Шаг 2. Для каждой точки, вычисленной на шаге 1 кривой титрования, разыгрывают значения  $V'_{OH}$ .

Шаг 3. С использованием результатов, полученных на двух предыдущих шагах, решают уравнение (1) относительно  $pH$ , так же как на 1-м шаге, но уже со случайными значениями переменных. При этом  $pH$  приобретает свойства случайной величины, а его зависимость от неслучайных значений  $V_{OH}$  можно считать случайной функцией.

Шаг 4. Если изучают инструментальное титрование, тогда для каждой точки титрования дополнительно разыгрывают возможные погрешности измерения  $pH$ , которые накладывают на значения  $pH$ , полученные на 4-м шаге, см. уравнение (2).

Шаг 5. Обработывают полученные на шаге 4 или 5 результаты вычислительного эксперимента по выбранному алгоритму отыскания КТТ.

Можно видеть, что описанная выше общая схема стохастического моделирования имитирует последовательность основных стадий, с которыми имеет дело аналитик, выполняя единичное титрование.

Для большей приближенности модели к эксперименту необходимо априори задать возможные значения стандартных погрешностей  $V_a$ ,  $V_{OH}$  и  $pH$ . В этой работе погрешности измерения объемов оценивали с использованием справочника [8]. Будем полагать, что  $\sigma_{pH} = 0,02$ , как в случае использования  $pH$ -метров обычной точности. Другие детали построения СММ будут обсуждены ниже при рассмотрении частных моделей.

О прогностических возможностях моделей судили при сопоставлении результатов вычислительных экспериментов с результатами лабораторных анализов.

### Экспериментальная часть

Растворы NaOH, HCl и KNO<sub>3</sub> готовили из веществ реактивной чистоты на дистиллированной воде. Для титрования использовали 0,1 моль/л бескарбонатную щелочь, которую хранили в склянке микробюретки с автоматическим нулем, защищая её от углекислого газа ловушками с натронной известью. Стандартный 0,1 моль/л раствор соляной кислоты приготавливали из фикса-нала. Ионную силу титруемого раствора поддерживали на постоянном уровне 0,1 моль/л посред-ством индифферентного электролита.

Аликвотирование HCl производили пипеткой Мора с номинальным объёмом 5 мл и предель-ным отклонением от номинальной вместимости  $\pm 0,02$  мл. Начальный объём раствора в стакане для титрования задавали равным 50 мл. Титрант дозировали из бюретки с номинальной вмести-мостью 10 мл, минимальной дискретностью отсчета 0,02 мл и предельным отклонением от номи-нальной вместимости  $\pm 0,02$  мл. В процессе титрования раствор достаточно интенсивно переме-шивали якорьком магнитной мешалки.

В процессе титрования измеряли pH раствора с использованием электродной пары из стек-лянного индикаторного и хлорсеребряного сравнительного электродов на pH-метре pH-121. Пре-дельная погрешность измерения потенциала на pH-121, согласно его паспорту, составляет  $\pm 1$  мВ. Специально была изучена воспроизводимость измерения pH стандартных буферных растворов с pH 4,01 и pH 6,86 в сериях из 20 измерений. При этом получена оценка стандартного отклонения  $\sigma_{\text{pH}} = 0,02$ , которая не зависела от pH. Шкалу прибора настраивали в концентрационной шкале по 0,01 моль/л раствору соляной кислоты, принимая pH этого раствора равным 2 ед. pH на фоне 0,1 моль/л KNO<sub>3</sub>.

### Результаты и их обсуждение

#### *Пример 1. Отыскание конечной точки титрования по первой производной*

Обычно КТТ находят из графика зависимости  $|\Delta \text{pH} / \Delta V|$  от объёма титранта как точку макси-мума. Несмотря на кажущуюся простоту, метод непросто автоматизировать. Альтернативой гра-фическому способу является табличный вариант метода, поскольку процедуры работы с много-мерными массивами и матрицами легко формализовать и, как следствие, автоматизировать.

Нами предложен метод, названный методом максимальной крутизны (ММК), в котором по-иск  $V_e$  осуществляется только на интервале  $\Delta V_e$ , охватывающем слева и справа максимум диф-ференциальной кривой. Этот интервал локализации  $V_e$  находим как результат предварительного титрования анализируемого раствора с достаточно большим шагом добавления титранта  $h$ . По-следующее «точное» титрование проводят с шагом  $h = 0,02$  мл, равным минимальной цене деле-ния шкалы микробюретки (или титрант добавляют по каплям объёма 0,02 мл, как при классиче-ском титровании по макрометоду). В численных методах решения уравнений этот прием назы-вают сканированием с переменным шагом.

Стохастическая модель метода максимальной крутизны показана на рис. 1 на примере уста-новления концентрации щелочи по 0,1 моль/л стандартному раствору соляной кислоты. Считаем, что раствор щелочи также предварительно стандартизован другим методом. Исследовательской задачей является установление метрологических характеристик ММК: оценка правильности и воспроизводимости метода. Дополнительной задачей является выяснение причин плохой вос-производимости значений pH на скачках титрования.

Вначале рассчитывают идеальную кривую титрования по уравнению (1) с параметрами, ко-торые приведены в блоке ячеек A4:F5. При заданном объёме добавленной щелочи (см. массив с именем «V, мл») решают уравнение кривой титрования относительно pH численно посредством утилиты «Подбор параметра». В расчетах использовали концентрационную константу автопро-толиза воды, вычисленную по уравнению Девиса. Далее разыгрывают возможное значение взя-той на титрование аликвоты соляной кислоты. Эта процедура записана формулой в ячейке C8. По уравнению (2) находят случайное значение  $V'_a$ . Затем нагружают погрешностями  $V_{\text{OH}}$ , разыгры-вая возможные значения объёмов добавленной щелочи в каждой точке кривой титрования. Для этого формулу, занесенную в ячейку D22, копируют в столбец D12:D21. При этом получают век-тор  $V'_{\text{OH}}$ . Теперь можно приступить к вычислению новых значений pH' с использованием урав-нения кривой титрования (1), как это было сделано прежде при вычислении идеальной кривой, с той лишь разницей, что при расчетах используют возможные значения  $V'_a$  и  $V'_{\text{OH}}$ . В нотации

## Аналитическая химия

Excel уравнение (2) имеет вид  $=(\$D\$4+D12)*(10^{-E12}-10^{-(E12-\$A\$5)})-\$C\$5*\$B\$8+D12*\$B\$5$ , для первой ячейки в столбце T(). Аналогичные формулы записаны в остальных ячейках диапазона T(). Вектор pH' восстанавливают, применяя утилиту «Подбор параметра». На заключительном этапе вычислений нагружают погрешностями измерения pH вектор pH' и получают столбец pH''. Для этого в колонке pH'' записана формула массива  $=\{E12:E21+\$H\$5*\text{НОРМСТОБР}(\text{СЛЧИС}())\}$ . Таким образом получают одну из возможных реализаций кривой титрования в координатах ( $V_{\text{OH}}$ , pH''). Теперь эту кривую можно обрабатывать по тому или иному алгоритму отыскания  $V_e$ .

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1	Моделирование погрешностей титрования методом Монте-Карло								
2									
3	<i>Параметры стохастической модели</i>								
4	pK <sub>w</sub>	c <sub>OH</sub> , М	c <sub>H</sub> , М	V <sup>0</sup> , мл	V <sub>a</sub> , мл	h, мл	σ <sub>Va</sub>	σ <sub>pH</sub>	σ <sub>V(OH)</sub>
5	13,78	0,100	0,100	50,00	5,00	0,02	0,01	0,02	0,01
6									
7	<i>Разыгрывание аликвоты</i>								
8	V' <sub>a</sub> , мл=	4,99	=E5+\$G5*НОРМСТОБР(СЛЧИС())						
9									
10		<i>Идеальная кривая</i>			<i>Стохастическая модель</i>				
11	№ п/п	V <sub>OH</sub> , мл	pH	V' <sub>OH</sub> , мл	pH'	T()	pH''	ΔpH''	
12	1	4,90	3,74	4,90	3,81	2,1E-07	3,82	0,12	
13	2	4,92	3,84	4,92	3,91	3,3E-08	3,93	0,05	
14	3	4,94	3,96	4,93	3,99	9,6E-07	3,98	0,06	
15	4	4,96	4,14	4,94	4,05	-3E-07	4,04	1,36	
16	5	4,98	4,44	4,99	5,40	6,4E-08	5,40	2,44	
17	6	5,00	6,89	4,99	7,81	8,3E-08	7,84	1,59	
18	7	5,02	9,34	5,01	9,43	7,2E-07	9,43	0,31	
19	8	5,04	9,64	5,04	9,75	-2E-07	9,74	0,15	
20	9	5,06	9,82	5,06	9,89	9E-08	9,90	0,13	
21	10	5,08	9,94	5,09	10,04	2,8E-07	10,03		
22			=B22+\$I5*НОРМСТОБР(СЛЧИС())						
23	<i>Результат определения</i>								
24	V <sub>e</sub> , мл=	=ИНДЕКС(B12:B21;ПОИСКПОЗ(МАКС(H12:H20);H12:H20;0))+\$F\$5/2							

Рис. 1. Форма листа Excel для исследования метрологических характеристик ММК

Для обработки кривой по ММК нам необходим вектор первых разностей ΔpH'' (см. рис. 1). Искомое значение щелочи в точке эквивалентности возвращает формула в ячейке B24, которая отыскивает максимальное значение в массиве ΔpH'', затем находит соответствующий максимуму объём в векторе V<sub>OH</sub>. Для окончательной оценки V<sub>e</sub>, найденное значение исправляем на величину 1/2h в соответствии с теоремой Лагранжа о среднем дифференциального исчисления.

Для моделирования параллельных определений достаточно повторить в электронной таблице весь цикл вычислений с вновь разыгранными значениями случайных величин. По результатам 20 реализаций нашли c<sub>OH</sub> = 0,1000 моль/л с относительным стандартным отклонением s<sub>r</sub> = 0,2 %. Таким образом, можно предвидеть, что если при установлении концентрации щелочи использовать пипетку 2-го класса точности, pH-метр обычной точности, а титрование проводить по полумикрометоду, то полученная методом максимальной крутизны оценка концентрации будет несмещенной и точность оценки будет удовлетворительной для решения большинства аналитических задач.

Для сопоставления прогноза с экспериментально наблюдаемыми метрологическими характеристиками ММК выполнили 4 параллельных титрования. Найдено  $c_{\text{OH}} = 0,1180$  моль/л с относительным стандартным отклонением  $s_r = 0,3\%$ . Экспериментальная оценка погрешности метода незначимо отличается от прогнозируемого значения, поскольку по критерию Фишера  $F_{\text{exp}} = 2,5 < F_{\text{tab}}(0,05; 3; 19) = 3,1$ . Однако в данном случае применение F-статистики не вполне оправдано, поскольку в вычислительном эксперименте было установлено дискретное распределение  $c_{\text{OH}}$ , которое можно свести к распределению Бернулли. Очевидно, что дискретность отдельных результатов титрования обусловлена тем, что по алгоритму метода максимальной крутизны титрант дозируют равными дискретными порциями. В ходе лабораторного эксперимента при 4-кратном воспроизведении процедуры титрования была найдена зависимость стандартного отклонения воспроизводимости  $s_{\text{pH}}$  от pH вдоль кривой титрования. Эта зависимость показана кривой 2 (рис. 2). Аналогичная колоколообразная зависимость установлена в имитационном эксперименте, см. кривую 1 на рис. 2. Можно видеть, что стохастическое моделирование позволяет довольно точно прогнозировать как форму кривой погрешностей, так и меру рассеяния pH. Согласно прогнозу, для нашего примера возможны стандартные отклонения на уровне 2 ед. pH. Найденное в лабораторном эксперименте максимальное стандартное отклонение размером в 1,3 ед. pH находится несколько правее pH 7, при котором буферная ёмкость титруемого раствора минимальна. Очевидно, что рассеяние pH вдоль кривых титрования нельзя объяснить только инструментальной погрешностью измерения pH, поскольку инструментальная погрешность  $\sigma_{\text{pH}} = 0,02$  ед. pH, как это было задано при моделировании с учетом результатов измерения pH буферных растворов. Обращает на себя внимание близкое расположение нижних ветвей кривых 1 и 2. Это указывает на достаточно высокую прогностическую способность предложенного нами подхода к стохастическому моделированию кривых титрования на основе метода Монте-Карло.

Анализ результатов стохастического моделирования позволяет проранжировать вклады случайных величин  $V_a$ ,  $V_{\text{OH}}$  и pH в общую погрешность метода МК:  $V_a > V_{\text{OH}} > \text{pH}$ . Отсюда следует возможность оптимизации определений за счет, прежде всего, повышения точности аликвотирования стандартного раствора кислоты. Вместе с тем эта последовательность обращается, если измерения кривой проводят на участках с большой буферностью, т.е. вдали от точки эквивалентности.

#### Пример 2. Метод скачка титрования

Этот метод называют индикаторным методом, если КТТ устанавливают по изменению окраски кислотно-основного индикатора, а также методом фиксированного потенциала (pH) при индикации кривой потенциометрическим методом. И в том, и в другом случае точность измерения pH не существенна. Важно зарегистрировать область перехода pH раствора от состояния недотитрованности к состоянию оттитрованности. В математической записи это условие имеет вид:

$$V_e = V(\text{pH} \geq \text{pH}_{\text{Ind}}). \quad (3)$$

Стохастическую модель метода скачка титрования (МСТ) строили в электронных таблицах так же, как в первом примере. Для создания вычислительной программы можно просто отредактировать форму на рис. 1 в части алгоритма отыскания КТТ. В отличие от первого примера, погрешности измерения pH во внимание не принимаем. Поиск КТТ на скачке титрования производится с помощью библиотечных функций Excel из категории «Ссылки и массивы», также как в первом примере, но уже не по дифференциальной, а по интегральной кривой титрования. Условие (3), записанное в нотации Excel, имеет вид: ИНДЕКС(V;ПОИСКПОЗ(pI;pH;-1)).

Методом Монте-Карло исследованы метрологические характеристики МСТ при аттестации раствора щелочи при тех же условиях, что и в примере 1. Основные результаты моделирования приведены в табл. 1. Видим, что наш метод прогнозирует достаточно высокое качество анализа по МСТ.

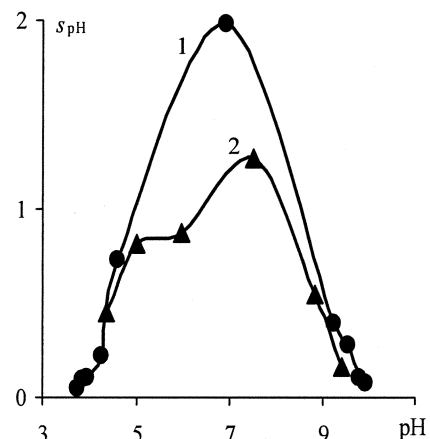


Рис. 2. Воспроизводимость pH вдоль кривых титрования при вычислительном (1) и лабораторном (2) эксперименте

Таблица 1

Прогнозируемые метрологические характеристики МСТ при титровании 0,01 М НСl по полумикрометоду 0,1 М раствором щелочи

	рН перехода			
	5	6	7	8
c <sub>ОН<sup>-</sup></sub> , М	0,0998	0,0998	0,0998	0,0998
s, М	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003
s <sub>r</sub> , %	0,27	0,30	0,30	0,30
t <sub>exp</sub>	0,65	0,66	0,66	0,66
t <sub>tab</sub> (0,05; 19)	2,4	2,4	2,4	2,4

Можно сделать вывод о том, что при стандартизации щелочи по сильной кислоте для установления КТТ можно выбирать любые индикаторы с индексами перехода от 5 до 8 (любые фиксированные значения рН в этом интервале). При этом систематическая ошибка отсутствует. Использование любого из этих индикаторов приводит к равной точности определения. Метод скачка титрования несколько проигрывает в точности методу максимальной крутизны, что следует из сравнения стандартных отклонений этих методов по F-критерию:  $F_{exp} = (3 \cdot 10^{-4})^2 / (2 \cdot 10^{-4})^2 > F_{tab}(0,05; 19; 19) = 2,17$ .

В табл. 2 приведены результаты установления концентрации того же, что и в примере 1 раствора щелочи при рН-метрическом титровании до нескольких наперед заданных значений рН. Предсказанные в вычислительном эксперименте метрологические характеристики МСТ хорошо согласуются с характеристиками, найденными экспериментально. Во-первых, лабораторный эксперимент подтвердил прогноз о несколько большей точности ММК по сравнению с МСТ. Во-вторых, экспериментальные оценки стандартных погрешностей МСК во всех случаях, кроме случая титрования до рН = 5, даже совпали с теоретическими оценками в табл. 1. Кроме того, результаты аналитического определения концентрации щелочи по МСТ не отличаются по критерию Стьюдента  $t_{tab}(0,05; 7) = 2,8$  от результата c<sub>ОН<sup>-</sup></sub> = 0,1180 моль/л, найденного по ММК. Этот факт косвенно подтверждает теоретический вывод об отсутствии систематической погрешности при титровании сильной кислоты щелочью по методу скачка титрования.

Таблица 2

Результаты стандартизации щелочи методом титрования до фиксированного рН

	Фиксированные значения рН			
	5	6	7	8
c <sub>ОН<sup>-</sup></sub> , М	0,1186	0,1182	0,1176	0,1176
s, М	0,0005	0,0003	0,0003	0,0003
s <sub>r</sub> , %	0,45	0,27	0,27	0,27
t <sub>exp</sub>	2,2	1,2	1,2	1,2

Полученные в данной работе результаты указывают на перспективность использования электронных таблиц Excel для стохастического моделирования и прогнозирования погрешностей титриметрии. Табличный процессор позволяет имитировать достаточно сложные, многостадийные и многофакторные измерительные процедуры. Широкая доступность и распространенность этого программного продукта позволяет рекомендовать его для применения не только при обучении [9], но и в практической работе по улучшению метрологических характеристик аналитических методик.

### Выводы

1. С использованием многофакторного метода Монте-Карло предложен новый подход к прогнозированию метрологических характеристик в титриметрии.
2. На примерах стохастических моделей стандартизации щелочи по сильной кислоте методом максимальной крутизны, а также методом скачка титрования показана высокая прогностическая способность моделей.
3. Предложены Excel-программы для реализации метода.



### Литература

1. Шарло, Г. Методы аналитической химии / Г. Шарло. – М.–Л.: Химия, 1966. – 975 с.
2. Худякова, Т.А. Кислотно-основные свойства электролитов и критерии их анализа / Т.А. Худякова, А.П. Арбатский. – М.: Химия, 1988. – 64 с.
3. Кропотов, В.А. Аппроксимация кривых потенциометрического титрования логарифмическими зависимостями. Прогнозирование случайных погрешностей параметров титрования / В.А. Кропотов // Журн. аналитич. химии. – 2000. – Т. 55, № 5. – С. 500–504.
4. Марьянов, Б.М. Статистический анализ данных дифференцированного потенциометрического осадительного титрования трех гетеровалентных ионов с помощью линейных характеристик / Б.М. Марьянов, А.Г. Зарубин, С.В. Шумар // Журн. аналитич. химии. – 2003. – Т. 58, № 11. – С. 1126–1132.
5. Гмурман, В.Е. Теория вероятностей и математическая статистика / В.Е. Гмурман. – М.: Высшая школа, 1977. – 470 с.
6. Голованов, В.И. Математическое моделирование кривых титрования / В.И. Голованов // Журн. аналитич. химии. – 1989. – Т. 44, № 3. – С. 556–565.
7. Алексеев, Р.И. Руководство по вычислению и обработке результатов количественного анализа / Р.И. Алексеев, Ю.И. Коровин. – М.: Атомиздат, 1972. – 72 с.
8. Правдин, П.В. Лабораторные приборы и оборудование из стекла / П.В. Правдин. – М.: Химия, 1988. – 336 с.
9. De Levie, R. How to use Excel® in Analytical Chemistry and in General Scientific Data Analysis / R. de Levie. – Cambridge: Cambridge University Press, 2004. – 487 p.

Поступила в редакцию 21 января 2010 г.

## PREDICTION OF METROLOGICAL PERFORMANCE IN TITRATION ANALYSIS WITH THE USE OF MONTE CARLO METHOD

A new approach to prediction of metrological performance in titrimetrical analysis, based on the use of Monte Carlo method, has been suggested. Stochastic models of standardization of alkali by a strong acid has been studied as an example, by the method of maximum steepness and the method of titration curve step. High prediction capability of stochastic models has been shown. Thus, predicted relative standard deviation has been found to equal  $s_r = 0,2 \%$ , compared to  $s_r = 0,3 \%$  determined for experimental results. The technology of modeling realization in Excel electronic tables has been discussed.

*Keywords:* potentiometric titration, alkalimetry, analysis errors, titration curve modeling, Monte Carlo method, Excel programming.

**Golovanov Vladimir Ivanovich** – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Analytical Chemistry Subdepartment, South Ural State University.

**Голованов Владимир Иванович** – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой Аналитической химии, Южно-Уральский государственный университет.  
E-mail: vigchel@hotmail.ru

**Danilina Elena Ivanovna** – PhD (Chemistry), Associate Professor, Analytical Chemistry Subdepartment, South Ural State University.

**Данилина Елена Ивановна** – кандидат химических наук, доцент, кафедра «Аналитическая химия», Южно-Уральский государственный университет.

**Dvoryashina Julia Stanislavovna** – PhD (Engineering), Associate Professor, Analytical Chemistry Subdepartment, South Ural State University.

**Дворяшина Юлия Станиславовна** – кандидат технических наук, доцент, кафедра «Аналитическая химия», Южно-Уральский государственный университет.

E-mail: deicu@mail.ru

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗЦА ОСКОЛКА СИХОТЭ-АЛИНСКОГО МЕТЕОРИТА

*В.В. Смолко, В.А. Смолко*

Приведены результаты электронно-микроскопических, структурных и радиологических исследований образца железоникелевого сплава и подтверждено, что он является осколком Сихотэ-Алинского метеорита.

*Ключевые слова:* образцы, Сихотэ-Алинский метеорит.

### Введение

Метеориты являются осколками малых планет-астероидов, которые находятся в основном между орбитами Марса и Юпитера. Астероидов много, они сталкиваются, дробятся, изменяют орбиты друг друга, так что некоторые осколки при своем движении иногда пересекают орбиту Земли. Эти осколки и дают метеориты.

Метеоритам принято давать имена по географическим названиям мест, соответствующих с местом их падения или находки. Метеориты делятся на три больших класса: железные, каменные и железокаменные. Железные метеориты состоят в основном из никелистого железа. В земных горных породах естественный сплав железа с никелем не встречается, так что присутствие никеля в кусках железа указывает на его космическое происхождение. Включения никелистого железа есть в большинстве каменных метеоритов, поэтому космические камни, как правило, тяжелее земных. Главные их минералы – силикаты (оливины и пироксены). Третий класс – железокаменные метеориты – это куски никелистого железа с вкраплением зерен каменных материалов.

### Экспериментальная часть

12 февраля 1947 года на Дальнем Востоке, в западных отрогах Сихо-Алинского хребта, в уссурийскую тайгу с координатами: 46°09'36'' с. ш., 34°39'12'' в. д. упало около 100 т космического вещества, получившего название Сихотэ-Алинского метеорита. Эта масса состояла из смеси железо-никелевых кристаллов разного размера, не очень прочно сцепленных между собой. В воздухе она распалась на тысячи кусков, и на Землю обрушился настоящий дождь. Наиболее крупные обломки имели массу по несколько тонн. С большой скоростью достигнув Земли и ударившись о грунт, они образовали более 100 кратеров и воронок. Самый большой кратер имел диаметр 26,5 м и глубину 6 м.

При ударе эти глыбы еще раз разбились на сильно деформированные осколки. Более мелкие продукты атмосферного дробления полностью потеряли в воздухе свою космическую скорость и упали на снег в виде оплавленных синеватых кусков металла, сохраняя все особенности своей структуры. Их до сих пор находят неглубоко в почве в районе падения в уссурийской тайге. Поверхность каждого индивидуального образца покрыта регмаглиптовым рельефом (рис. 1), который образовался при движении в атмосфере с огромной скоростью.

Были проведены исследования осколка метеорита массой 17,4 г (см. рис. 1). В лаборатории электронной микроскопии ЮУрГУ на растровом электронном микроскопе «JEOL» JSM-6460 LV проведен микрохиманализ образца.

Установлено наличие Fe – 94,06 %, Co – 0,6 % и Ni – 5,34 % (рис. 2), что соответствует данным, полученным в Дальневосточном филиале АН СССР им. академика В.Л. Комарова в 1947 году.



Рис. 1. Осколок Сихотэ-Алинского метеорита

## Лаборатория электронной микроскопии

03.02.2009 16:04:19

Spectrum processing :  
Peaks possibly omitted : 0.265, 2.030 keV  
Processing option : All elements analyzed (Normalised)  
Number of iterations = 2

Standard :  
Fe Fe 1-июн-1999 12:00 AM  
Co Co 1-июн-1999 12:00 AM  
Ni Ni 1-июн-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
Fe K	93.77	94.06
Co K	0.63	0.60
Ni K	5.59	5.34
Totals	100.00	

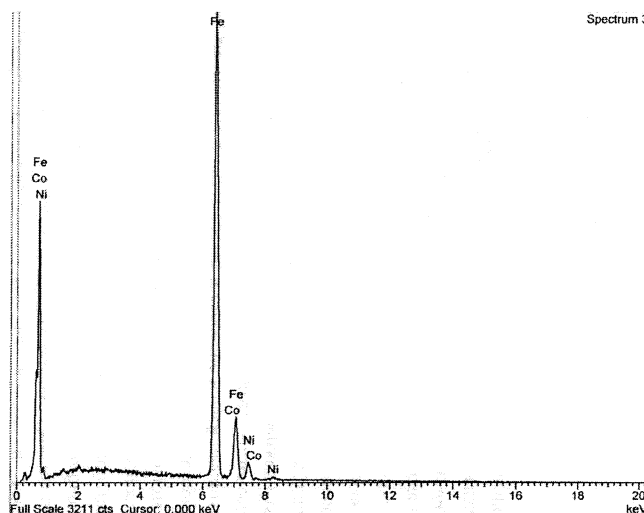


Рис. 2. Результаты микрохиманализа образца Сихотэ-Алинского метеорита



Рис. 3 Структура образца метеорита (×300)

лов называют видманштеттовой (рис. 3), что указывает на космическое происхождение образца.

**Заключение**

Исследования образца сплава показали, что он является осколком Сихотэ-Алинского метеорита, что подтверждено электронно-микроскопическими и структурными анализами и соответствуют проведенным ранее исследованиям [1].

**Литература**

1. Сихотэ-Алинский метеорит. – <http://meteorites.ru/menu/description/sikhote.html>

Поступила в редакцию 10 февраля 2010 г.

## THE RESULTS OF STUDIES SAMPLE OF FRAGMENT OF SIKHOTE ALIN METEORITE

The results of electron microscopic, structural and radiological studies of the iron-nickel alloy sample are described; it is confirmed that this is a fragment of Sikhote Alin meteorite.

*Keywords: the sample, Sikhote Alin meteorite.*

**Smolko Vycheslav Vitalyevich** – student of 11<sup>th</sup> form, secondary school № 85, Chelyabinsk.

**Смолко Вячеслав Витальевич** – ученик 11 класса школы № 85 города Челябинска.

**Smolko Vitaliy Anatolevich** – Dr. Sc. (Engineering), Professor, Inorganic Chemistry Subdepartment, South Ural State University.

**Смолко Виталий Анатольевич** – доктор технических наук, профессор, кафедра неорганической химии, Южно-Уральский государственный университет.

## РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ МОЛИБДЕН (VI) – САЛИЦИЛФЛУОРОН – КПАВ В СИЛЬНОКИСЛЫХ СРЕДАХ

*Э.И. Руденко, С.Л. Петухова, К.А. Устьянцева, Е.И. Данилина*

Спектрофотометрическими методами изучено равновесие в системах Мо (VI) – салицилфлуорон – цетилпиридиний хлорид (ЦП) и Мо (VI) – салицилфлуорон – лаурилхолин иодид (ЛХ). Установлено, что интервалы оптимальной кислотности составляют  $(0,20 \pm 1,0)$  М серной или соляной кислоты при использовании ЦП и  $(0,40 \pm 0,50)$  М при использовании ЛХ. Аналитическими формами для спектрофотометрического определения молибдена являются хелаты с молярными отношениями компонентов Мо : R : ПАВ = 1 : 4 : 2 и 1 : 4 : 4 при использовании ЦП и ЛХ соответственно, которые характеризуются молярными коэффициентами погашения  $15,8 \cdot 10^4$  и  $13,6 \cdot 10^4$ . Градуировочные графики линейны в интервале концентраций молибдена  $(0,20 \pm 2,0) \cdot 10^{-5}$  М, относительное стандартное отклонение результатов не превышает 0,035.

*Ключевые слова:* спектрофотометрический анализ, молибден, салицилфлуорон, триоксифлуороны, катионные ПАВ, цетилпиридиний, лаурилхолин.

### Введение

Молибден (VI) реагирует с триоксифлуоронами (ТОФ) в кислой среде, в качестве оптимальных выбраны значения pH 1–2. В более кислой среде с большинством реагентов молибден образует нейтральные хелаты с соотношением металл: ТОФ = 1 : 2. Эти соединения имеют два максимума светопоглощения в области 470–530 нм и 550–590 нм. Координирующими ионами служат катионы  $\text{MoO}_2^{2+}$ , координируемыми – однозарядные анионы реагентов. Причины появления и природа длинноволнового максимума, необычного для триоксифлуоронатов других металлов, кроме вольфрама, требуют специального исследования [1].

Пригодные для аналитического использования растворы триоксифлуоронатов молибдена, стабилизированные желатиной, получают в присутствии 10–30 %-ных концентраций этанола. В других вариантах вместо желатины используют более высокие концентрации этанола или другого гидрофильного органического растворителя [2] либо вводят в систему синтетические ПАВ. Так, в работе [3] описано спектрофотометрическое определение молибдена в сталях с использованием бромпирагаллолового красного и хлорида цетилпиридиния. Показано, что присутствие КПАВ увеличивает чувствительность и контрастность реакции. Аналитической формой для определения молибдена служит комплекс с соотношением компонентов Мо (VI) : БПК : ЦП = 1 : 2 : 2, полученный при pH 1.

Большой интерес с точки зрения увеличения избирательности определения представляют реакции взаимодействия легко гидролизующихся многозарядных ионов металлов с триоксифлуоронами в сильноокислых средах, создаваемых серной кислотой в присутствии КПАВ [4]. Триоксифлуоронаты образованы орто-оксихинонной группировкой хелатообразующих реагентов, поэтому депротонирование катионной формы (появляющейся в водных растворах фенилфлуорона (ФФ), салицилфлуорона (СФ) и дисульфобензилфлуорона (ДСФФ) уже при  $\text{pH} < 1,2$ ) является необходимой предпосылкой комплексообразования. Введение в систему КПАВ способствует смещению равновесия  $\text{HR}^+ = \text{H}^+ + \text{R}$  в сторону реакционноспособной нейтральной формы реагента. Эффекты депротонирования реагента в присутствии КПАВ наблюдаются как в водной, так и в мицеллярной фазах. В последнем случае процесс депротонирования носит сорбционный характер [5].

При переходе от водной к мицеллярной фазе можно ожидать появления «утяжеленных» сверхстехиометрических хелатов, с образованием которых мы столкнулись при изучении равновесий в системах германий – триоксифлуороны – органический растворитель [6, 7].

Целью данной работы явилось изучение комплексообразования молибдена с салицилфлуорон в сильноокислых средах, создаваемых серной и соляной кислотами в присутствии КПАВ. В качестве КПАВ использовали традиционный хлорид цетилпиридия и редко используемый иодид лаурилхолина, который оказался хорошим модификатором свойств хромазуrola S при определении алюминия в стали [8]. Представляло интерес выявление стехиометрии комплексообразования при использовании широких интервалов концентраций реагента и КПАВ, а также идентификация продукта реакции с максимумом поглощения в области 550–590 нм.

### Экспериментальная часть

В работе использовали 0,1 %-ные растворы салицилфлуорона, фенилфлуорона и дисульфопенилфлуорона, которые готовили растворением точных навесок препаратов марки «ч.д.а.» в 2-пропанол (СФ и ФФ) или в воде (ДСФФ) после предварительного растирания с концентрированными минеральными кислотами (HCl или H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Растворы цетилпиридиния хлорида ( $1,04 \cdot 10^{-2}$  М) и лаурилхолина иодида ( $2,4 \cdot 10^{-3}$  и  $3,6 \cdot 10^{-3}$  М) готовили растворением соответствующих навесок в воде при нагревании.

Стандартный раствор молибдена с концентрацией 1 мг/мл готовили растворением точной навески оксида молибдена MoO<sub>3</sub> в 10 мл 10 %-ного раствора щелочи с последующим разбавлением водой до 1 л.

Растворы минеральных кислот стандартизировали общепринятым способом.

Методика проведения эксперимента состояла в следующем: к рабочему раствору молибдена при перемешивании добавляли раствор минеральной кислоты, воду, растворы реагента и КПАВ. Полученные растворы в объеме 10 мл после необходимой выдержки фотометрировали относительно раствора реагента при аналитической длине волны в кювете 0,5 см на спектрофотометре СФ-26.

### Результаты и их обсуждение

Изучение влияния концентрации серной кислоты на образование комплексных соединений молибдена проводили при использовании хлорида цетилпиридиния и трех различных хелатообразующих реагентов – СФ, ДСФФ и ФФ. Как видно из рис. 1, эффективность процесса комплексообразования в значительной степени зависит от природы заместителя в нижнем ароматическом кольце триоксифлуоронов. Наиболее удобным из числа сравниваемых реагентов оказался салицилфлуорон.

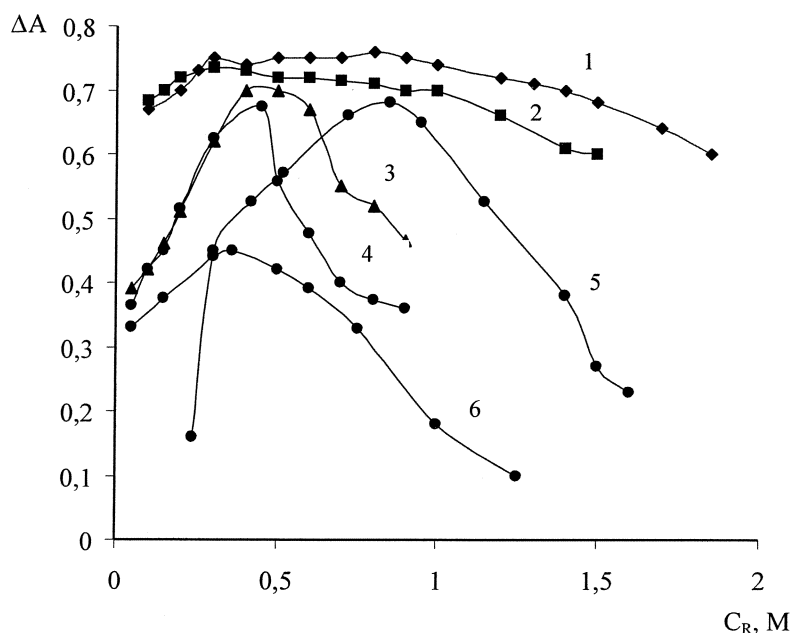


Рис. 1. Зависимость оптической плотности растворов хелатов от концентрации соляной кислоты (1, 3) и серной кислоты (2, 4–6):  $C_{Mo} = 1,0 \cdot 10^{-5}$  М;  $C_R = 8,0 \cdot 10^{-5}$  М;  $\lambda = 525$  нм;  $C_{ЦП} = 8,3 \cdot 10^{-4}$  М (1, 2, 5, 6);  $C_{ЛХ} = 2,0 \cdot 10^{-3}$  М (3, 4); 1–4 – R = СФ,  $C_S = 3\%$ ; 5 – R = ДСФФ,  $C_S = 0$ ; 6 – R = ФФ,  $C_S = 5\%$

## Аналитическая химия

Использование двух КПАВ разных классов (ЦП и ЛХ) доказало определенные преимущества первого поверхностно-активного вещества: интервал оптимальной кислотности для комплексообразования в системе Мо–СФ–ЛХ значительно уже, чем в системе Мо–СФ–ЦП, и составляет  $(0,40 \div 0,50)$  М минеральной кислоты по сравнению с интервалом  $(0,20 \div 1,0)$  М. Это объясняется менее благоприятным в данных условиях гидрофильно-липофильным балансом иодида лаурилхолина, а именно наличием в составе углеводородного радикала полярной карбоксильной группы и меньшей длиной этого радикала. Увеличение концентрации ЛХ до  $3 \cdot 10^{-3}$  М расширяет интервал кислотности до 0,7 М  $H_2SO_4$ , однако эта концентрация близка к концентрации в насыщенном растворе и поэтому неудобна для практического применения.

Из сравнения кривых 1 и 2, 3 и 4 (см. рис. 1) следует, что процесс комплексообразования в сильноокислых средах зависит от природы минеральной кислоты. При использовании солянокислых растворов вместо сернокислых интервалы оптимальных концентраций кислоты несколько смещаются в область более высоких значений, и это смещение особенно заметно для системы Мо–СФ–ЛХ.

На рис. 2 представлены кривые зависимости оптической плотности растворов комплексов от концентрации салицилфлуорона в интервале  $(0,6 \div 20,0) \cdot 10^{-5}$  М при различных концентрациях КПАВ и постоянной концентрации молибдена  $1,0 \cdot 10^{-5}$  М. Концентрации ЦП  $2,1 \cdot 10^{-4}$  М и  $5,2 \cdot 10^{-4}$  М, а также концентрацию ЛХ  $1,0 \cdot 10^{-3}$  М можно считать домицеллярными концентрациями ( $KKM_{ЦП} = (5,8 \div 6,2) \cdot 10^{-4}$  М), в то время как концентрации  $12,5 \cdot 10^{-4}$  М и  $2,0 \cdot 10^{-3}$  М для ЦП и ЛХ соответственно – мицеллярными.

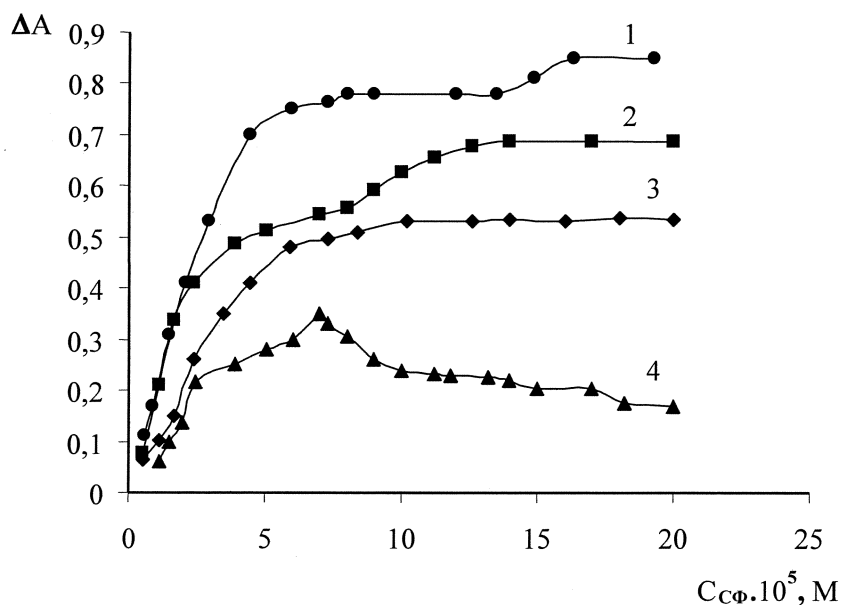


Рис. 2. Зависимость оптической плотности растворов хелатов от концентрации салицилфлуорона:  $C(H_2SO_4) = 0,84$  М (1);  $C(HCl) = 0,45$  М (2, 3, 4);  $C_{Мо} = 1,0 \cdot 10^{-5}$  М; 1 –  $C_{ЦП} = 1,25 \cdot 10^{-3}$  М;  $\lambda = 525$  нм; 2 –  $C_{ЛХ} = 2,0 \cdot 10^{-3}$  М;  $\lambda = 525$  нм; 3 –  $C_{ЛХ} = 1,0 \cdot 10^{-3}$  М;  $\lambda = 525$  нм; 4 –  $C_{ЛХ} = 1,0 \cdot 10^{-3}$  М;  $\lambda = 556$  нм

Как видно из рис. 2, кривые, полученные при использовании домицеллярных концентраций ПАВ при аналитической длине волны 525 нм, имеют вид обычных кривых насыщения, предельные значения оптической плотности достигаются в присутствии примерно 8-кратного избытка реагента по отношению к металлу и остаются неизменными при дальнейшем увеличении концентрации реагента. В то же время аналогичные кривые, полученные при использовании мицеллярных концентраций ПАВ, имеют второй скачок, и предельные значения  $\Delta A$  на этом «плато» соответствуют примерно 14–16-кратному избытку реагента по отношению к металлу. Таким образом, можно считать, что механизм комплексообразования в системе с использованием мицеллярных концентраций ПАВ, связанный с сольubilизацией хелатов, является более сложным, чем при использовании домицеллярных концентраций ПАВ.

На рис. 3 представлены кривые 1 и 2 зависимости оптической плотности растворов комплексов при  $\lambda = 525$  нм от концентрации ПАВ при постоянных концентрациях реагента ( $8,0 \cdot 10^{-5}$  М и  $8,4 \cdot 10^{-5}$  М).

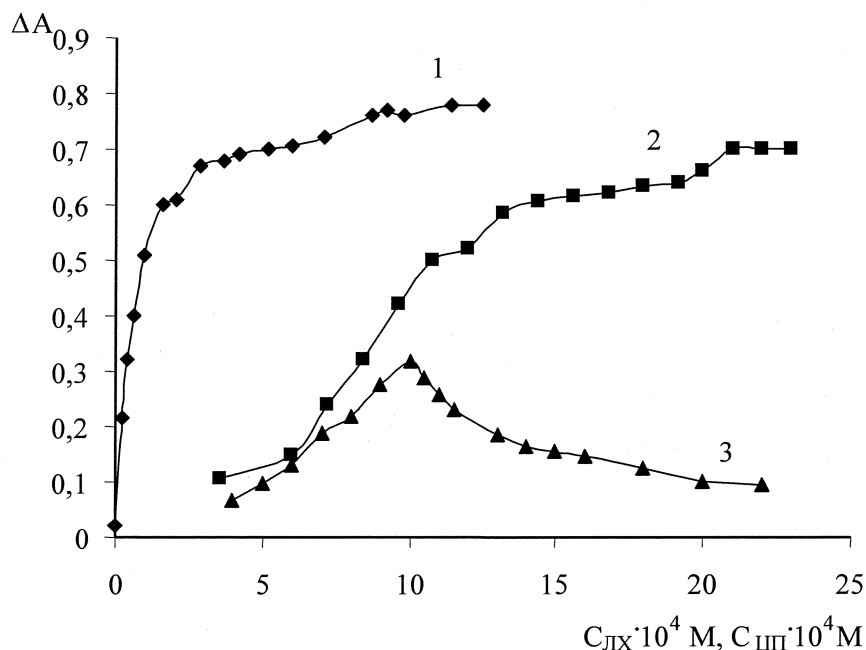


Рис. 3. Зависимость оптической плотности растворов хелатов от концентрации цетилпиридиния хлорида (1) и лаурилхолина иодида (2, 3):  $C_{Mo} = 1,0 \cdot 10^{-5}$  М;  $C_S = 3\%$ ; 1 –  $C_{CФ} = 8,0 \cdot 10^{-5}$  М;  $C(H_2SO_4) = 0,80$  М;  $\lambda = 525$  нм; 2 –  $C_{CФ} = 8,4 \cdot 10^{-5}$  М;  $C(H_2SO_4) = 0,40$  М;  $\lambda = 525$  нм; 3 –  $C_{CФ} = 6,5 \cdot 10^{-5}$  М;  $C(HCl) = 0,45$  М;  $\lambda = 556$  нм

Из рис. 3 видно, что восходящая часть кривой 1 отвечает процессу комплексообразования с участием отдельных ионов модификатора. Предельные значения  $\Delta A$  достигаются в интервале концентраций ЦП, близких к величине его критической концентрации мицеллообразования. При дальнейшем увеличении концентраций КПАВ, близких к  $(10 \div 12,5) \cdot 10^{-4}$  М, происходит, вероятно, перестройка структуры субстрата или места его локализации в мицелле, что сопровождается некоторым увеличением оптической плотности растворов. Кривая 2 с использованием ЛХ вместо ЦП имеет вид интегральной кривой титрования с двумя скачками.

Кривые зависимости оптической плотности растворов хелатов, построенные при длине волны 556 нм, от концентрации реагента (при постоянной концентрации ЛХ) и от концентрации ЛХ (при постоянной концентрации реагента), как видно из рис. 2 и рис. 3, имеют вид кривых с резко выраженным максимумом; они соответствуют образованию метастабильной формы хелата.

Для изучения состава комплексных соединений, образующихся в исследуемой системе в различных условиях, выбрали метод сдвига равновесия и использовали экспериментальные данные, часть которых представлена графически на рис. 2 и рис. 3. Результаты обработки соответствующих линейных участков билогарифмических кривых приведены в табл. 1, 2.

Таблица 1  
Стехиометрические коэффициенты для реагента в составе хелатов, образующихся в системе Мо – СФ – ЦП  
( $C_{Mo} = 1,0 \cdot 10^{-5}$  М)

$C_{ЦП},$ М · 10 <sup>4</sup>	0,84 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (C <sub>S</sub> = 3 %)		0,78 М HCl (C <sub>S</sub> = 10 %)	
	$C_R, M \cdot 10^5$	$b \pm \Delta b (n; \rho)^*$	$C_R, M \cdot 10^5$	$b \pm \Delta b (n; \rho)^*$
2,1	2 ÷ 8	$2,2 \pm 0,4 (6; 0,987)$	2,4 ÷ 12,0	$1,8 \pm 0,3 (7; 0,998)$
5,2	2 ÷ 7	$2,5 \pm 0,3 (7; 0,995)$	4,5 ÷ 10,4	$2,8 \pm 0,6 (5; 0,994)$
12,5	2 ÷ 7	$3,0 \pm 0,4 (6; 0,994)$	8 ÷ 12	$3,6 \pm 0,5 (7; 0,999)$

\* n – число параллельных опытов;  $\rho$  – коэффициент корреляции.

## Аналитическая химия

Как следует из данных табл. 1, состав хелатов в значительной степени зависит от концентрации КПАВ. При использовании  $C_{ЦП} = 2,1 \cdot 10^{-4}$  М (т. е. ниже ККМ) происходит образование стехиометрического хелата с соотношением металл : реагент = 1 : 2, в то время как при более высоких концентрациях ПАВ – образование хелатов состава 1 : 3 и 1 : 4 с молярными коэффициентами погашения, равными  $(15,2 \div 16,5) \cdot 10^4$  при  $\lambda_{\max} = 525 \div 527$  нм.

Для достижения максимального выхода стехиометрического хелата состава 1 : 2 в среде  $H_2SO_4$  требуется не менее, чем 8-кратный избыток реагента по отношению к металлу, а в среде  $HCl$  – не менее, чем 14-кратный, что связано с конкурирующим влиянием 2-пропанола (увеличение концентрации от 3 %-ной до 10 %-ной).

Стехиометрические коэффициенты для ЦП в составе хелатов в выбранных условиях ( $0,8$  М  $H_2SO_4$ ;  $C_R = 8 \cdot 10^{-5}$  М) составляют  $1,05 \pm 0,17$  (5; 0,996) и  $1,9 \pm 0,4$  (7; 0,975) в интервале концентраций ПАВ  $(0,2 \div 1) \cdot 10^{-4}$  М и  $(1 \div 6) \cdot 10^{-4}$  М соответственно, и для достижения максимальных значений молярного коэффициента погашения требуется приблизительно 10-кратный избыток хлорида ЦП по отношению к СФ.

Таблица 2

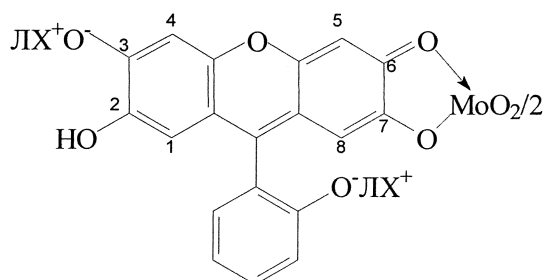
Стехиометрические коэффициенты компонентов в составе хелатов, образующихся в системе Мо–СФ–ЛХ ( $C_{Mo} = 1,0 \cdot 10^{-5}$  М;  $0,45$  М  $HCl$ ;  $C_s = 3$  %)

Условия	Для реагента (СФ)		Условия	Для ПАВ (ЛХ)	
	$C_R, M \cdot 10^5$	$b \pm \Delta b (n; \rho)^*$		$C_{ПАВ}, M \cdot 10^3$	$b \pm \Delta b (n; \rho)^*$
$C_{ПАВ} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ М $\lambda = 556$ нм	$0,8 \div 6,0$	$1,97 \pm 0,05$ (16; 0,998)	$C_R = 6,0 \cdot 10^{-5}$ М $\lambda = 525$ нм	$0,4 \div 1,4$	$3,90 \pm 0,26$ (13; 0,996)
$C_{ПАВ} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ М $\lambda = 525$ нм	$2,0 \div 9,0$	$2,5 \pm 0,2$ (12; 0,994)	$C_R = 14,0 \cdot 10^{-5}$ М $\lambda = 525$ нм	$0,8 \div 1,8$	$3,87 \pm 0,34$ (9; 0,995)
$C_{ПАВ} = 2,0 \cdot 10^{-3}$ М $\lambda = 525$ нм	$0,6 \div 4,5$	$2,40 \pm 0,17$ (9; 0,996)	$C_R = 6,5 \cdot 10^{-5}$ М $\lambda = 556$ нм	$0,2 \div 0,6$	$2,34 \pm 0,23$ (9; 0,995)
	$7,8 \div 12,0$	$3,32 \pm 0,26$ (9; 0,997)		$0,6 \div 0,9$	$3,77 \pm 0,36$ (7; 0,994)

\* n – число параллельных опытов;  $\rho$  – коэффициент корреляции.

Как следует из данных табл. 2, в достаточно широком интервале концентраций реагента происходит одновременное образование двух хелатов с  $\lambda_{\max} = 525$  нм с соотношением металл : реагент = 1 : 2 и 1 : 3. Образование хелата стехиометрического состава 1 : 2 зафиксировано в  $0,4$  М  $H_2SO_4$  при  $C_{ЛХ} = 2 \cdot 10^{-3}$  М; для его максимального образования требуется примерно 6–7-кратный избыток реагента по отношению к металлу ( $\epsilon_{525} = 12,0 \cdot 10^4$ ). При увеличении концентрации СФ приблизительно в 2 раза (как в сернокислой, так и в солянокислой среде) происходит образование сверхстехиометрического хелата состава 1 : 3 с  $\epsilon_{525} = 13,6 \cdot 10^4$ .

Стехиометрические коэффициенты для ЛХ в составе хелатов, полученные при использовании солянокислых растворов при разных концентрациях реагента, как видно из табл. 2, равны четырем. Условия максимального образования хелата с  $\lambda_{\max} = 556$  нм видны из сравнения кривой 4 (рис. 2) и кривой 3 (рис. 3). Как следует из данных табл. 2, в этих условиях вначале образуется хелат, удовлетворяющий соотношению металл : реагент : ПАВ = 1 : 2 : 2, который при увеличении концентрации ЛХ переходит в хелат состава 1 : 2 : 4. Образование обоих хелатов происходит в домицеллярной области концентраций ПАВ с участием отдельных ионов модификатора. Механизм образования такого рода хелатов обозначается в литературе [4] термином «многоцентровое взаимодействие». Хелатный ассоциат состава 1 : 2 : 4 с  $\lambda_{\max} = 556$  нм имеет, по всей вероятности, следующую структуру:





Этот продукт является симметричным, так как на обоих концах сопряжения в положениях 3 и 6 хромофорной системы реагента находятся атомы кислорода, к которым присоединяются катионы ПАВ и металла. При этом увеличивается цепь сопряжения и достигается, как и следовало ожидать [4], достаточно высокая для 2,3,7-ТОФ контрастность спектрофотометрического определения молибдена ( $\Delta\lambda = 90$  нм). Максимальный выход продукта реакции с  $\lambda_{\max} = 556$  нм наблюдается при строго определенных в данных условиях концентрациях реагента и КПАВ, а при дальнейшем увеличении концентраций этих компонентов происходит его структурная перестройка – ион модификатора переходит из положения 3 в положение 2, чему способствует внутримолекулярная водородная связь, которая может образоваться между 2-гидроксигруппой связанного в комплекс реагента и карбонильной группой ЛХ. Освобождение 3-гидроксигруппы приводит к тому, что по этой группе за счет водородного связывания происходит внешнесферная координация молекулярной формы реагента. В спектре поглощения хелатного ассоциата постепенно исчезает длинноволновая полоса и увеличивается интенсивность полосы с  $\lambda_{\max} = 525$  нм.

При увеличении числа координированного лиганда, т.е. при переходе от стехиометрического соединения состава 1 : 2 : 4 к сверхстехиометрическим соединениям состава 1 : 2,5 : 4 и 1 : 3,3 : 4 сохраняется постоянным стехиометрический коэффициент для ЛХ, равный четырем, что свидетельствует о том, что катионы модификатора находятся во внутренней координационной сфере и в образовании внешней координационной сферы не участвуют.

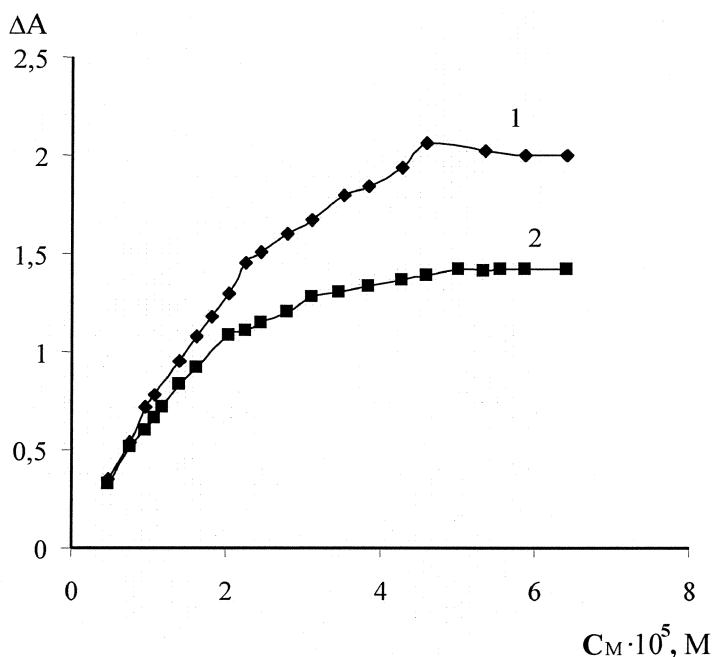


Рис. 4. Зависимость оптической плотности растворов хелатов от концентрации молибдена:  
 $C_{\text{сф}} = 8,96 \cdot 10^{-5}$  М;  $C_{\text{с}} = 3\%$ ; 1 –  $C_{\text{цп}} = 12,5 \cdot 10^{-4}$  М;  $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,8$  М; 2 –  $C_{\text{лх}} = 2,0 \cdot 10^{-3}$  М;  $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,4$  М

В системе Мо–СФ–ЦП идентифицировать продукт реакции с  $\lambda_{\max} = 556$  нм значительно труднее, чем при использовании ЛХ. Этот продукт образуется с меньшим выходом и в более узких интервалах концентраций реагента и ПАВ, а исследование стабильной формы хелатного ассоциата с  $\lambda_{\max} = 525$  нм свидетельствует о том, что катионы ЦП присутствуют в нем со стехиометрическим коэффициентом, равным двум. Таким образом, механизм комплексообразования в сильноокислых средах в значительной степени зависит от природы КПАВ. Изучение зависимости оптической плотности растворов салицилфлуоронатов молибдена (VI) с использованием КПАВ от концентраций молибдена, взятых в широком диапазоне с целью получения предельных значений аналитического сигнала (рис. 4) показало, что эти зависимости состоят из двух линейных участков. Причем точки пересечения этих участков соответствуют четырехкратному избытку реагента по отношению к металлу, а точки пересечения вторых линейных участков с горизонтальным участком в условиях «насыщения» – двукратному избытку. Таким образом, характер этих зависимостей подтверждает ступенчатый характер комплексообразования в исследуемой

системе. Первые линейные участки могут быть использованы в качестве градуировочных графиков для чувствительного спектрофотометрического определения молибдена; растворы хелатов подчиняются основному закону светопоглощения в интервале концентраций молибдена  $(0,2 \div 2,0) \cdot 10^{-5}$  М.

Относительное стандартное отклонение результатов ( $S_r$ ) составляет 0,030 и 0,035 при использовании ЦП и ЛХ соответственно. Аналитическими формами в обоих вариантах служат хелаты с соотношениями металл : реагент : ПАВ, равными 1 : 4 : 2 и 1 : 4 : 4, которые максимально поглощают свет при  $\lambda = 525$  нм и имеют средние значения молярных коэффициентов погашения  $15,8 \cdot 10^4$  и  $13,6 \cdot 10^4$  соответственно. Достоинством предлагаемых вариантов является не только высокая чувствительность и хорошая воспроизводимость результатов анализа, но и низкие значения оптической плотности растворов сравнения, учитывающих окраску реагента.

### Литература

1. Назаренко, В.А. Триоксифлуороны / В.А. Назаренко, В.П. Антонович. – М.: Наука, 1973. – 182 с.
2. Руденко Э.И., Берестова Е.В., Иванова Л.О. и др. // Хим. журн. уральских ун-тов. – Пермь: Изд-во Пермского ун-та, 2002. – Т. 3. – С. 26–33.
3. Котик, Ф.И. Контроль металлов и сплавов в машиностроении: справочник / Ф.И. Котик, С.Г. Ибрагимов. – М.: Машиностроение, 1983. – 248 с.
4. Савин, С.Б. Поверхностно-активные вещества / С.Б. Савин, Р.К. Чернова, С.Н. Штыков. – М.: Наука, 1991. – 251 с.
5. Савин С.Б., Чернова Р.К., Лобачева И.В. и др. // Журн. аналит. химии. – 1981. – Т. 36, № 8. – С. 1471–1476.
6. Балыкин В.П., Руденко Э.И., Иванова Л.О. и др. // Вестник Челябинского ун-та. Серия 4 «Химия». – 1996. – № 1. – С. 3–13.
7. Руденко Э.И., Белканова М.Ю., Набокова Н.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». – 2008. – Вып. 11. – № 22 (122). – С. 99–103.
8. Попов В.А., Руденко Э.И., Пальчун Т.А. и др. // Заводск. лаборатория. – 1990. – Т. 56, № 2. – С. 103–104.

*Поступила в редакцию 1 марта 2010 г.*

### EQUILIBRIUM IN THE SYSTEM MOLYBDENUM (VI) – SALICYLFLUORONE – CATIONIC SURFACTANT IN STRONGLY ACIDIC MEDIA

Spectrophotometric methods have been used for study of the equilibrium in the systems Mo (VI) – salicylfluorone – cetylpyridinium chloride (CP) and Mo (VI) – salicylfluorone – laurylcholine iodide (LC). It has been established that the optimal acidity intervals are  $(0,20 \div 1,0)$  M for sulfuric or hydrochloric acid with the use of CP and  $(0,40 \div 0,50)$  M if LC is used. Analytical forms for the spectrophotometric determination of molybdenum are chelates with molar ratio of the components Mo : R : surfactant = 1 : 4 : 2 and 1 : 4 : 4 with the use of CP and LC correspondingly, which are characterized by molar absorption coefficients of  $15,8 \cdot 10^4$  and  $13,6 \cdot 10^4$ . Calibration charts are linear in the molybdenum concentration intervals  $(0,20 \div 2,0) \cdot 10^{-5}$  M, relative standard deviation does not exceed 0,035.

*Keywords: spectrophotometric analysis, molybdenum, salicylfluorone, trioxyfluorones, cationic surfactants, cetylpyridinium, laurylcholine.*

**Rudenko Eleonora Iosifovna** – PhD (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.

**Petukhova Svetlana Leonidovna** – Undergraduate of Chemical Department, Chelyabinsk State University.

**Петухова Светлана Леонидовна** – студентка химического факультета Челябинского государственного университета.

**Ustaunceva Ksenia Aleksandrovna** – Undergraduate of Chemical Department, Chelyabinsk State University.

**Устьянцева Ксения Александровна** – студентка химического факультета Челябинского государственного университета.

**Danilina Elena Ivanovna** – PhD (Chemistry), Associate Professor, Analytical Chemistry Subdepartment, South Ural State University.

**Данилина Елена Ивановна** – кандидат химических наук, доцент, кафедра «Аналитическая химия», Южно-Уральский государственный университет.

E-mail: deicu@mail.ru

## К ВОПРОСУ ОБ УПРАВЛЕНИИ ОТХОДАМИ ПОТРЕБЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ В СИСТЕМЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО МЕНЕДЖМЕНТА В РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

*В.Р. Гофман, А.А. Попов*

В мире наблюдается значительное увеличение количества используемой электронной техники. Наряду с безусловной пользой обществу, эта техника создает большое количество негативных экологических проблем, решение которых становится всё более актуальным. По данным UNEP, в последнее десятилетие ежегодно образуется от 20 до 50 млн тонн отходов мирового потребления электронной техники, её доля в общем количестве муниципальных отходов за этот период увеличилась с 4 до 6 %, а темпы роста составляют 3–6 % в год против 1–2 % в год для прочих муниципальных отходов, что указывает на низкую эффективность системы управления отходами потребления электронной техники в структуре экологического менеджмента.

*Ключевые слова: электронная техника, отходы потребления, химический состав, экономическая стоимость, экологический менеджмент.*

К настоящему времени, как показал анализ имеющихся данных [1–8], общемировые продажи персональных компьютеров, включая серверы и ноутбуки, составили в 2006, 2007 и 2008 гг. соответственно 235, 267 и 308 млн штук, прогнозируемая на 2012 г. величина продаж составляет свыше 400 млн штук. По состоянию на апрель 2009 г. в Российской Федерации насчитывалось до 50 млн телевизоров старше 10 лет, почти 23 млн компьютеров, ноутбуков и серверов старше 2 лет, 20–21 млн мониторов старше 4 лет и порядка 10 млн прочей высокотехнологичной аппаратуры старше 5 лет. Приведенные цифры характеризуют суммарное потенциальное количество отходов потребления этой электронной техники, величиной около 100 млн единиц. При средней массе телевизора, выпущенного 10 лет назад, равной около 20 кг, компьютера произведенного 2–3 года назад, – 7,5 кг, ноутбука – 2,2 кг, монитора с электронно-лучевой трубкой, выпущенного 5 лет назад, – 13,9 кг, жидкокристаллической матрицы – 7,2 кг, лазерного или струйного МФУ – 11 кг, принтера – 5,5 кг, копира – 46 кг, сканера – 2,1 кг, факса – 5 кг, ИБП – 1 кг общая масса отходов достигает величины, равной 1,3–1,5 млн т.

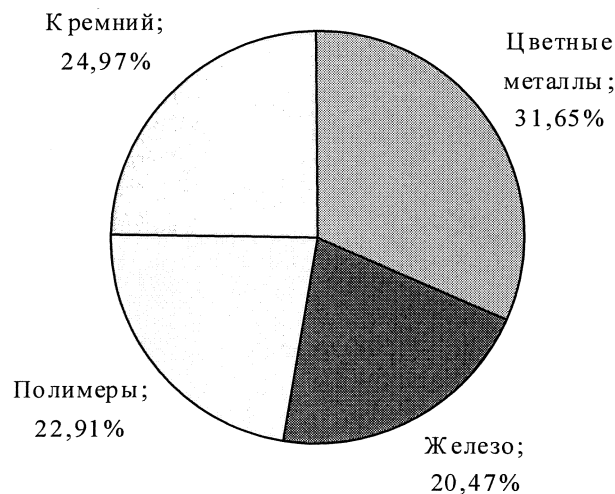


Рис. 1. Структура содержания основных компонентов отходов потребления электронной техники

На рис. 1 представлена общая структура содержания компонентов в отходах потребления электронной техники, иллюстрирующая, в частности, тот факт, что наибольшую долю по массе имеет категория цветных металлов, а суммарная доля всех металлов превышает 50 % от общей массы этих отходов. Соотношение массовых содержаний основных компонентов приведено на рис. 2. Для расчета экономической ценности компонентов использована информация источников [13–16], а также профессиональный программный пакет «АЛТ-эксперт». Структура экономической ценности отходов потребления электронной техники с учетом краткосрочного (2 года) тренда цен приведена на рис. 3.

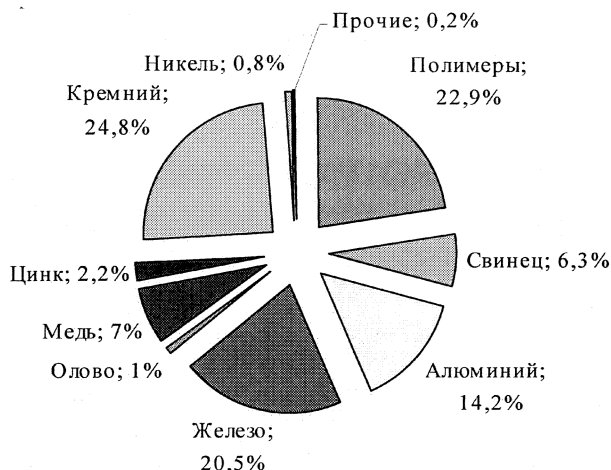


Рис. 2. Массовые доли основных компонентов отходов потребления электронной техники

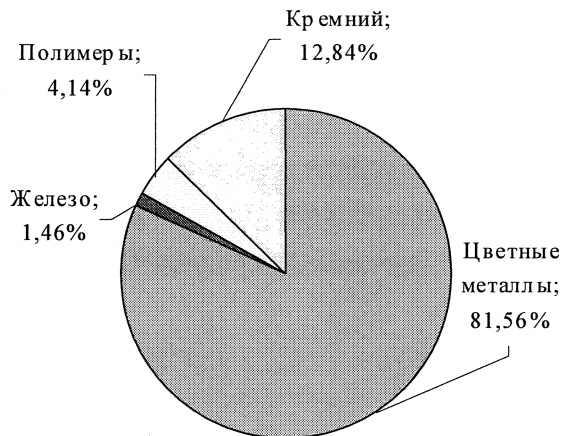


Рис. 3. Общая структура экономической ценности отходов потребления электронной техники с учетом краткосрочного тренда цен

Из рис. 3 видно, что максимальную долю в стоимостном выражении в структуре экономической ценности отходов потребления электронной техники представляет категория цветных металлов, что хорошо согласуется с данными мировых переработчиков данного вида отходов.

Очевидно, что при таких существенных объемах отходов электронной техники исследование их компонентного состава и анализ экономической ценности представляют научный и практический интерес. В соответствии с [9, 10] в состав отходов потребления электронной техники входит до 48 компонентов, в том числе черные и цветные металлы, кремний в виде стекла и органо-минеральных комплексов, технические полимеры. В таблице представлены обобщенные данные о содержании компонентов в отходах потребления электронной техники с данными по эффективности восстановления и с учетом поправок на извлечение [11–12].

Таблица

Компонентный состав отходов потребления электронной техники

Наименование компонента	Доля от общей массы, %	Масса в расчетном количестве отходов, т	Восстановление, %	Область идентификации материала
1	2	3	4	4
Алюминий	14,1722	185 624,5–211 701,6	80	Корпуса, теплоотводы, проводка
Барий	0,0315	412,6–470,5	0,0	Вакуумные трубки ЭЛТ
Бериллий	0,0157	205,6–234,5	0,0	Теплоотводы, печатные платы, проводка
Ванадий	0,0002	2,6–3	0,0	Люминофоры
Висмут	0,0063	82,5–94,1	0,0	Смачивающие вещества (печатные платы)
Галлий	0,0013	17–19	0,0	Полупроводники
Германий	0,0016	21–24	0,0	Полупроводники
Европий	0,0002	2,6–3	0,0	Люминофоры, печатные платы
Железо	20,4712	268 125,6–305 792,6	80	Корпуса, магниты
Золото	0,0016	21–24	99	Печатные платы
Индий	0,0016	21–24	60	Транзисторы, выпрямители
Иттрий	0,0002	2,6–3,0	0,0	Люминофоры
Кадмий	0,0094	123,1–140	0,0	Батареи, люминофоры
Кобальт	0,0157	205,6–234,5	85	Корпуса, магниты,
Кремний (1)	24,8000	324 823–370 455	0,0	Стекло
Кремний (2)	0,0803	1 052–1 200	0,0	Процессоры
Марганец	0,0315	412,6–470,5	0,0	Корпуса, магниты
Медь	6,9287	90 750–103 498,8	90	Теплоотводы, проводка
Мышьяк	0,0013	17–19	0,0	Транзисторы

Никель	0,8503	11 137–12 701,5	80	Корпуса, магниты
Ниобий	0,0002	2,6–3,0	0,0	Сварочные швы корпуса
Олово	1,0078	13 200–15 054,2	70	Припой плат, ЭЛТ
Палладий	0,0003	4,0–4,5	95	Печатные платы
Платина	0,00014	2,0	95	Печатные платы
Полимеры	22,9007	301 125,3–343 428,2	20	Корпуса, печатные платы, изоляция и пр.
Родий	0,0001	1,3–1,5	50	Печатные платы
Ртуть	0,0022	28,8–32,9	0,0	Батареи, выключатели
Рутений	0,0016	21–24	80	Резисторы замыкания
Свинец	6,2988	82 500–94 089,6	5,0	Припой, теньевые маски
Селен	0,0016	21–24	70	Выпрямители
Серебро	0,0189	247,5–282,3	98	Связующие, проводка печатных плат
Сурьма	0,0094	123,1–140	0,0	Диоды
Тантал	0,0157	205,6–234,5	0,0	Конденсаторы, блок питания
Тербий	0,0001	1,3–1,5	0,0	Люминофоры, лампы
Титан	0,0157	205,6–234,5	0,0	Пигмент, легирующий агент в стали
Хром	0,0063	82,5–94,1	0,0	Декоративные элементы
Цинк	2,2046	28 875,2–32 931,7	60	Батареи, люминофоры

Как видно из таблицы, многие материалы, входящие в состав отходов потребления электронной техники, весьма токсичны, при этом не все из них возможно извлечь в силу отсутствия в настоящее время соответствующих научно-технических решений. По имеющимся данным [11], средняя сырьевая стоимость этих отходов достигает 5306 USD/т.

На рис. 4 представлена детализированная структура экономической ценности отходов потребления электронной техники с учетом краткосрочного (2 года) тренда цен и с указанием среднего объема компонента в тоннах.

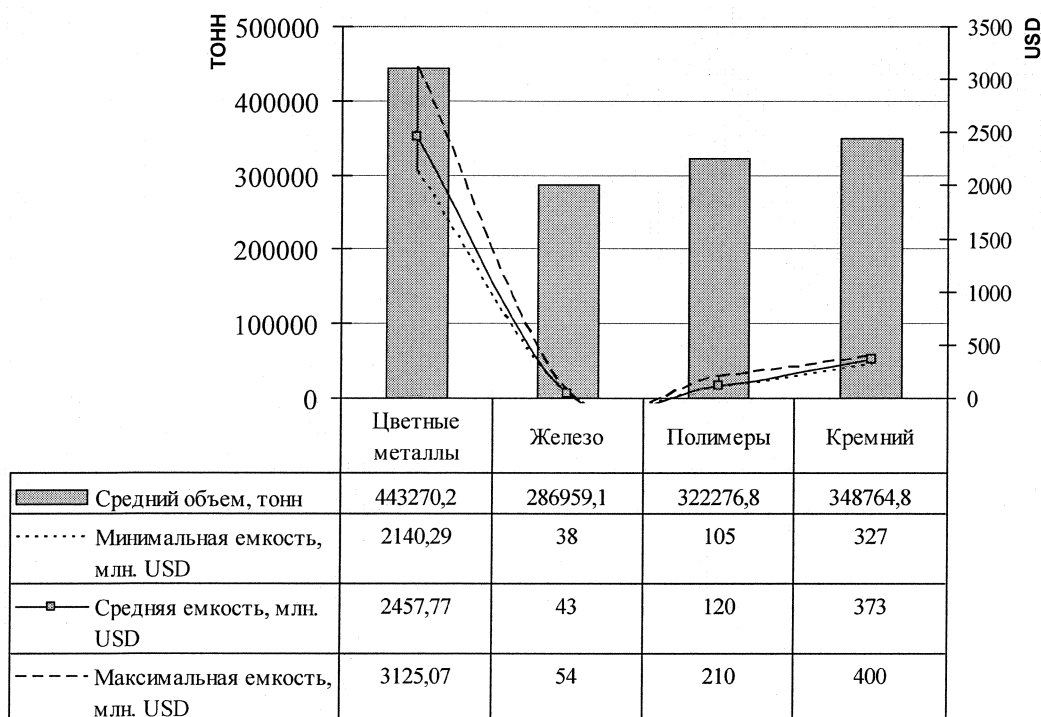


Рис. 4. Структура экономической ценности отходов потребления электронной техники с учетом краткосрочного тренда цен и с указанием среднего объема компонента в тоннах

Общее содержание тяжёлых металлов в отходах потребления электронной техники составляет 17,2902 % и имеет структуру экономической ценности в отходах потребления электронной техники, приведенную на рис. 5. Содержание лёгких цветных металлов (алюминий, магний, титан, бериллий, кальций, стронций, барий, литий, натрий, калий, рубидий, цезий) в отходах потребления электронной техники составляет 14,2362 %, причем на алюминий приходится 14,1722 %. Структуру экономической ценности металлов бария, бериллия, титана в отходах потребления электронной техники демонстрирует рис. 6.

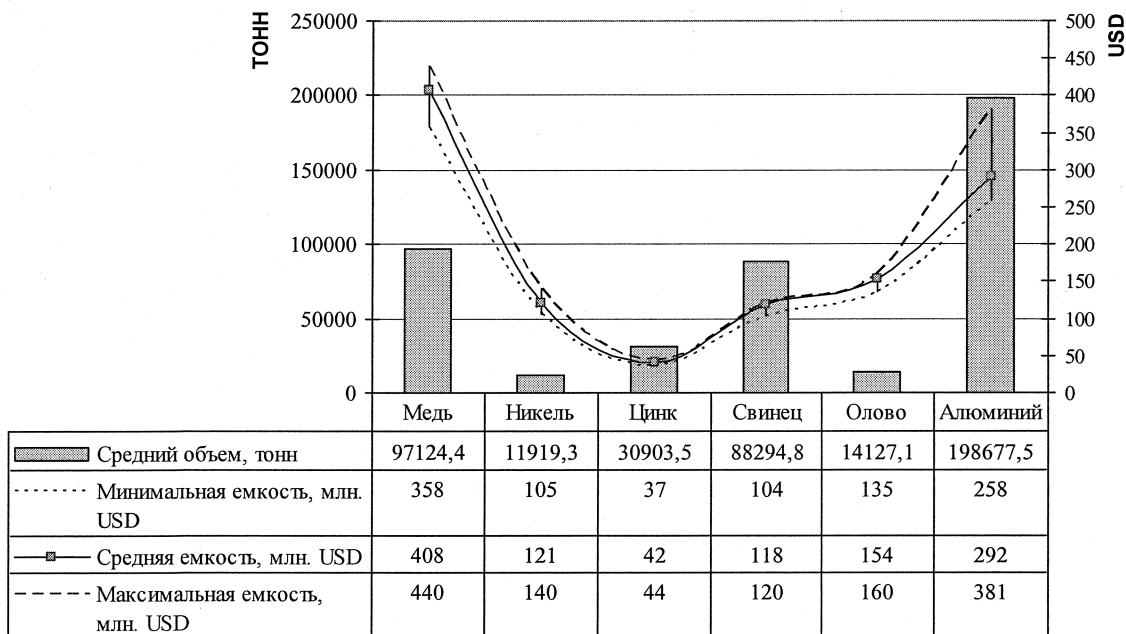


Рис. 5. Структура экономической ценности цветных (тяжёлых) металлов (алюминий дан для сравнения ввиду его значительного содержания в отходах)

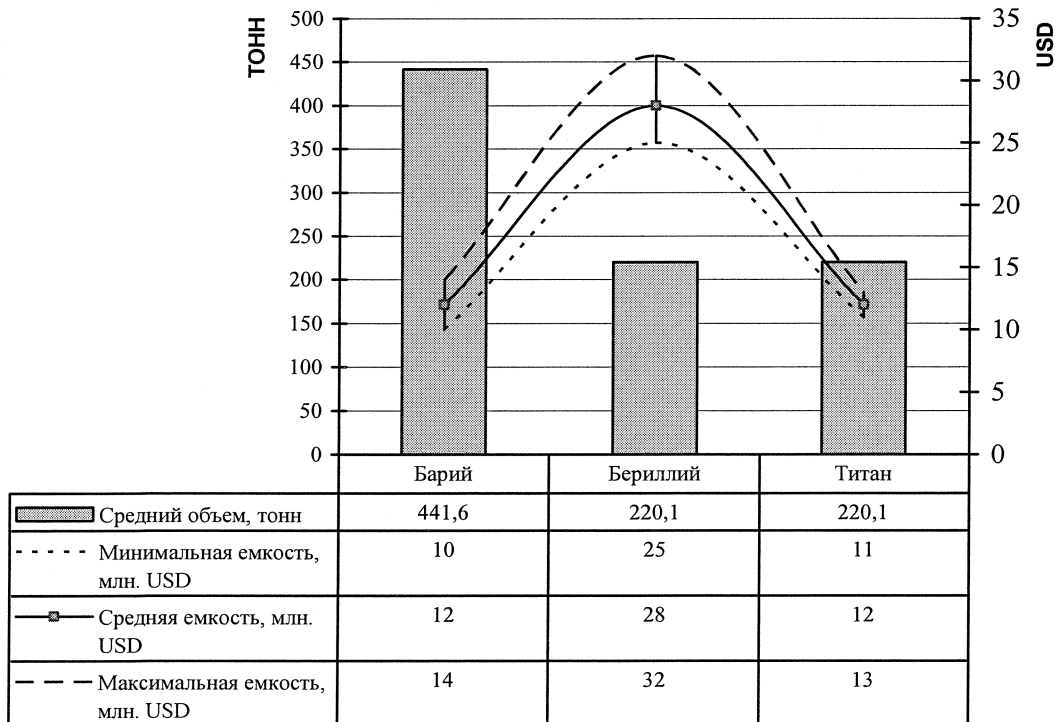


Рис. 6. Структура экономической ценности бария, бериллия, титана

## Экологическая химия

Содержание в отходах потребления электронной техники благородных металлов – золота, серебра, платины, осмия, рутения, родия, палладия, составляет 0,02264 %, при этом доля серебра равна 0,0189 %. Структура экономической ценности благородных металлов в отходах потребления электронной техники показана на рис. 7.

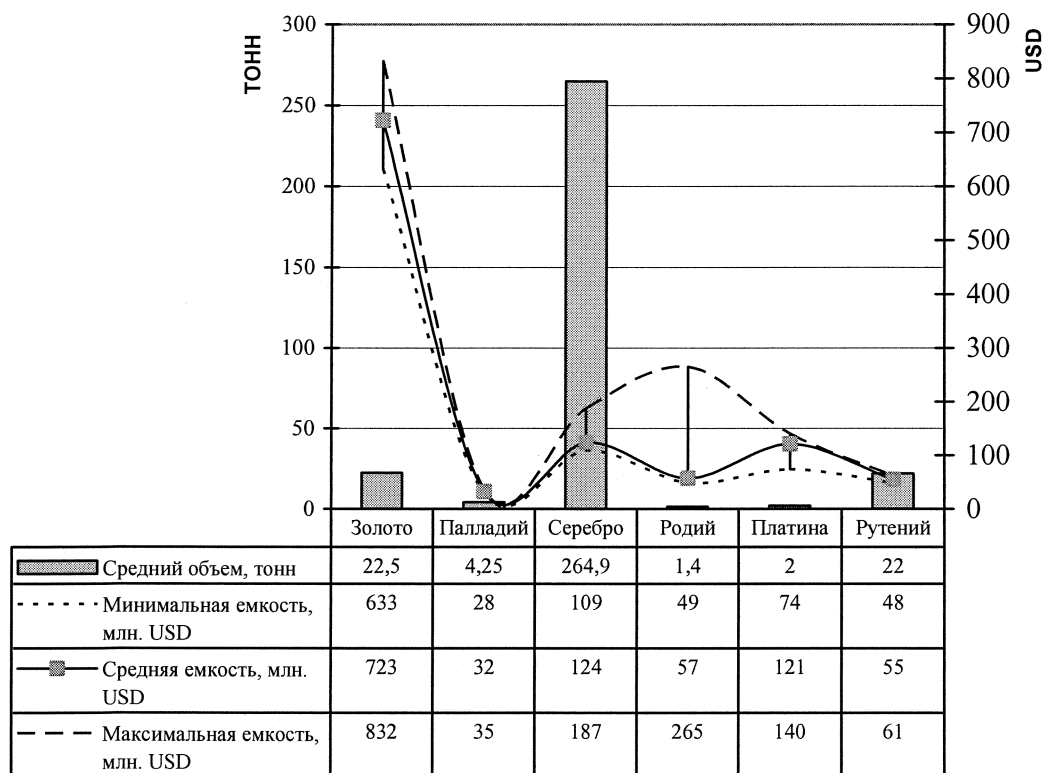


Рис. 7. Структура экономической ценности благородных металлов

Содержание «малых» металлов – кобальта, кадмия, сурьмы, висмута, ртути, мышьяка в отходах потребления электронной техники составляет 0,0443 %. Структура экономической ценности «малых» металлов в отходах потребления электронной техники приведена на рис. 8. Для тугоплавких металлов – вольфрама, молибдена, ванадия, тантала, ниобия, хрома, марганца, циркония общее содержание в отходах потребления электронной техники равно 0,0541 %, причем на тантал приходится 0,0315 %. Структура экономической ценности тугоплавких металлов в отходах потребления электронной техники приведена на рис. 9.

Общее содержание редкоземельных металлов – лантана, церия, празеодима, неодима, самария, европия, гадолиния, тербия, иттербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, лютеция, прометия, скандия, иттрия оценивается в 0,0006 %. Общее количество рассеянных металлов – индия, германия, галлия, таллия, рения, гафния, селена, теллура составляет 0,0062 %, структура их экономической ценности в отходах потребления электронной техники совместно с редкоземельными металлами приведена на рис. 10.

Необходимо отметить, что существенное увеличение объема отходов потребления электронной техники инициировано намерениями правительств экономически развитых стран, в том числе Российской Федерации, к переходу в ближайшие годы на стандарты цифрового телерадиовещания (при более чем 60 %-ной доле телевизоров в общей структуре мировых продаж электронной техники).

В этой связи представляется актуальным анализ современной классификации отходов потребления электронной техники и прогрессивных методов управления ими, применяемых в экономически развитых странах, выявление условий, создающих стимулы или принуждающих к подобному рода деятельности, выработка предложений по совершенствованию системы управления отходами потребления электронной техники в Российской Федерации с учетом передового отечественного опыта.



чественного и зарубежного опыта, разработка и внедрение эффективно действующих законодательной базы и системы государственных стандартов, перспективных технических решений и действенных экономических инструментов, а также организация различных форм вовлечения в эту деятельность и создание условий для соответствующей мотивации как хозяйствующим субъектам, так и населению.

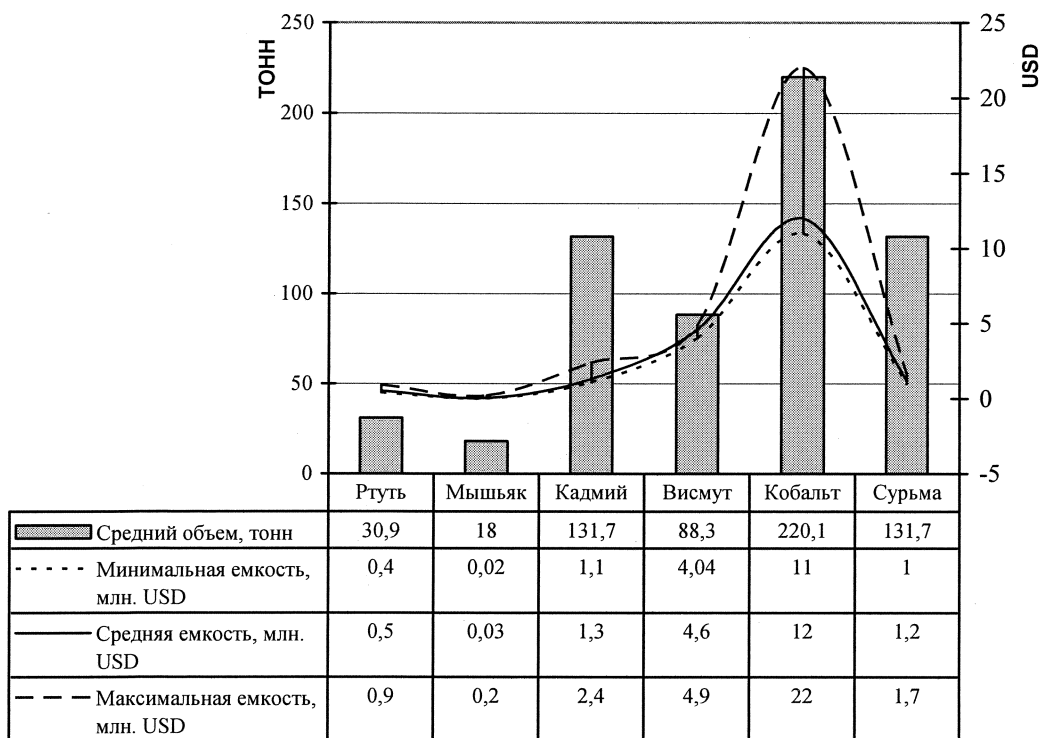


Рис. 8. Структура экономической ценности кобальта, кадмия, сурьмы, висмута, ртути, мышьяка

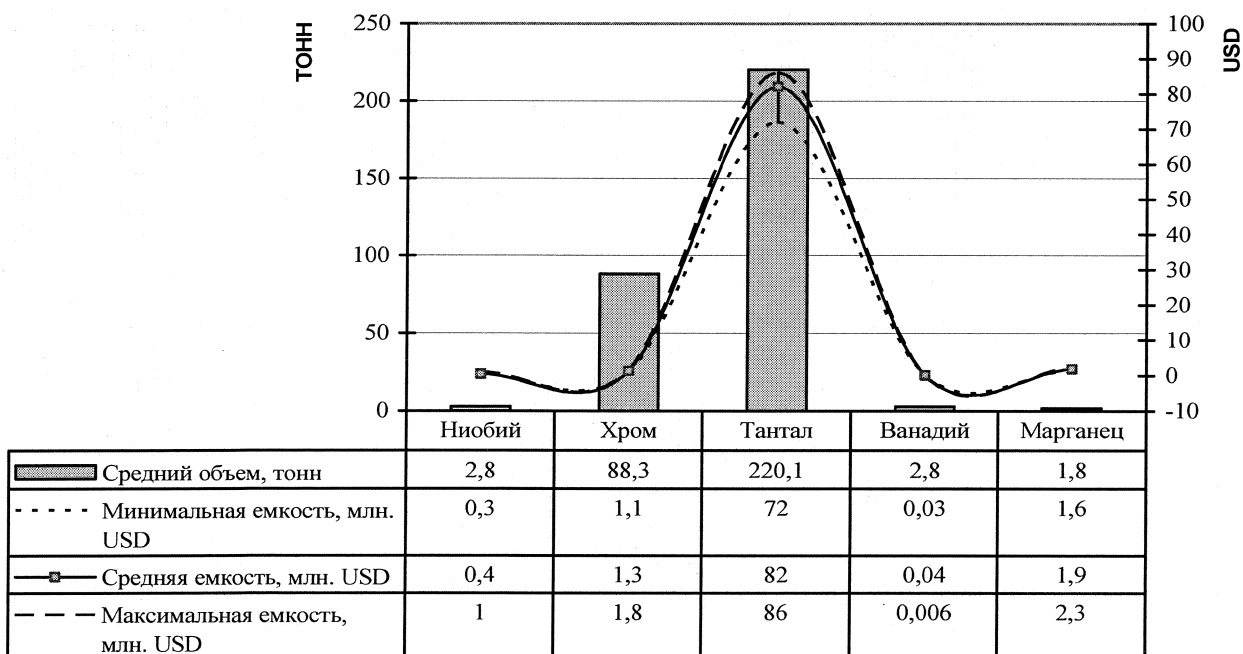


Рис. 9. Структура экономической ценности тугоплавких металлов

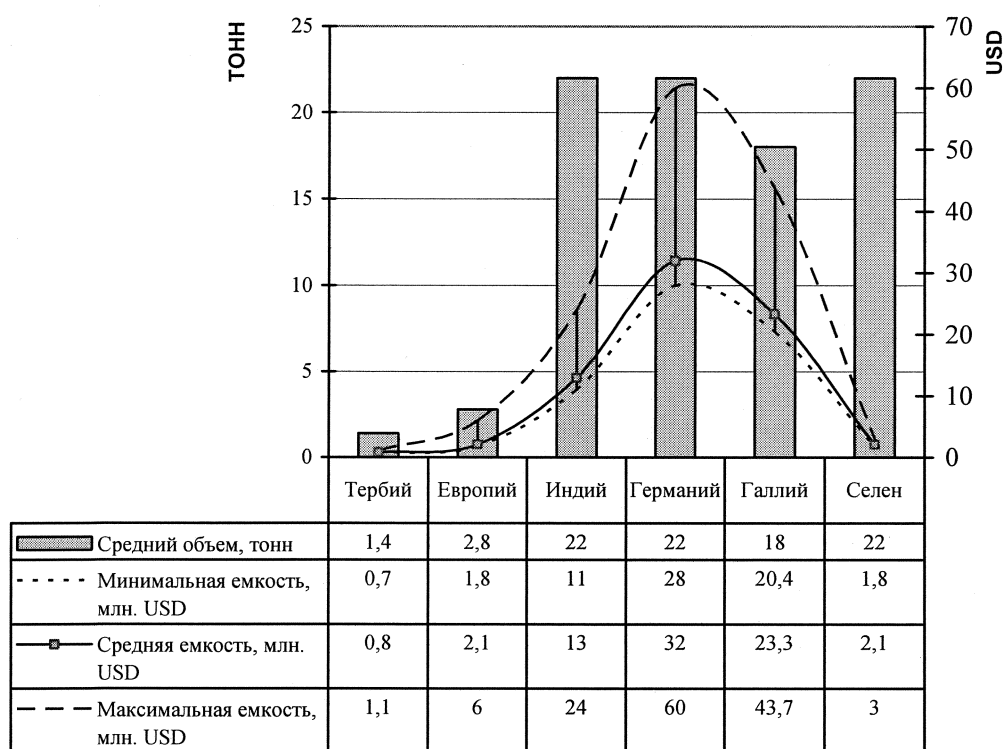


Рис. 10. Структура экономической ценности редкоземельных металлов

Как видно из рис. 4–10, основными целевыми компонентами, потенциально представляющими существенную экономическую выгоду, являются:

- все драгоценные металлы: золото, серебро, родий и платина, которые относятся к категории с емкостью свыше 100 млн USD, а палладий и рутений к категории с емкостью от 10 до 100 млн USD, причем их средневзвешенная суммарная стоимость составляет 1112 млн USD при массовой доле 0,02264 %;

- тяжелые цветные металлы: медь, никель, свинец и олово, относящиеся к категории с емкостью свыше 100 млн USD, а цинк – к категории с емкостью от 10 до 100 млн USD, средневзвешенная суммарная стоимость которых составляет 843 млн USD;

- стекло и кремнийсодержащие элементы, доля которых в рассматриваемом случае составляет не менее 373 млн USD;

- легкие цветные металлы, в основном из-за большого количества алюминия, их средневзвешенная емкость равна 346 млн USD;

- полимеры, поскольку постоянно совершенствуется технология их переработки и имеется постоянный спрос, при этом их средневзвешенная емкость составляет 121 млн USD;

- железо, по причине простоты извлечения при средневзвешенной емкости, равной 43 млн USD;

Исходя из полученных данных средневзвешенных емкостей по каждой группе, суммарная экономическая ценность отходов потребления электронной техники в Российской Федерации составляет в настоящее время не менее 2990,5 млн USD, что соответствует среднересурсной стоимости отходов потребления электронной техники не менее 2283,2 USD/мт (для сравнения: стоимость 1мг алюминия в текущем году не превысила 1833 USD).

### Заключение

Отходы потребления электронной техники нельзя рассматривать в полной мере как сырьевой ресурс, ввиду невозможности точного прогноза объемов и сроков поступления, а также достаточной определенности химического состава компонентов. Тем не менее при существующих значительных объемах данного вида отходов, знании структуры продаж и общих закономерностей выбытия из обращения электронной техники, можно с достаточной степенью точности оце-

нить их общую экономическую ценность, составить относительно достоверный прогноз, определить оптимальные объемы технологической переработки с целью извлечения тех или иных ценных компонентов, провести анализ емкости рынка обращения с отходами электронной техники и рассчитать предотвращенный эколого-социально-экономический ущерб, реализовав таким образом экономически целесообразное и экологически эффективное решение актуальной проблемы управления отходами потребления электронной техники в системе экологического менеджмента.

### Литература

1. www.itu.int
2. www.unep.org
3. www.idc.com
4. www.research.rbc.ru/research/562949953426636.shtml
5. www.ratek.org
1. 6. www.economy.gov.ru/wps/wcm/connect/economylib/mert/welcome/pressservice/eventschronicle/
6. www.research.rbc.ru/research/562949953544256.shtml
7. http://bd.fom.ru/report/map/projects/internet/internet0702/int0702
8. www.backthruthefuture.com/enviro\_n\_issues.php
9. Microelectronics and Computer Technology Corporation (MCC), 2006. Electronics Industry Environmental Roadmap. Austin TX (MCC). Report 3., 271 p.
10. Umicore: BC OEWEG – Metals recovery from e – scrap, CEO Hristian Hadelucen, 01/03/2009.
11. USGS Mineral commodity summaries, 811 pages, 07/09/2007.
12. www.e-insit.net/
13. www.metaltorg.ru/analytics/color/
14. www.metalbulletin.ru/allprices/
15. www.kitco.com

Поступила в редакцию 21 июня 2009 г.

## TO A QUESTION ON A WASTE MANAGEMENT OF CONSUMPTION OF ELECTRONIC TECHNICS IN SYSTEM OF ECOLOGICAL MANAGEMENT IN THE RUSSIAN FEDERATION

In the world substantial growth of the quantity, used electronic technics is observed. Bringing unconditional advantage to a society, this technics creates a lot of negative environmental problems which decision becomes all more actual. According to UNEP last decade in the world it is annually formed from 20 up to 50 million tons of waste of consumption of electronic technics, its share in total of municipal waste for this period has increased with 4 up to 6 %, and rates of growth make 3–6 % a year against 1–2 % a year for other municipal waste that specifies a low system effectiveness of a waste management of consumption of electronic technics in structure of ecological management.

*Keywords: electronic technics, waste of consumption, a chemical compound, economic cost, ecological management.*

**Hoffman Valeri Rafaelievich** – PhD (Engineering), The senior scientific employee, Associate Professor, Ecology and Nature Management Subdepartment, South Ural State University.

**Гофман Валерий Рафаэлевич** – кандидат технических наук, старший научный сотрудник, доцент, кафедры «Экология и природопользование», Южно-Уральский Государственный Университет.

E-mail: treegreen@yandex.ru

**Попов Andrei Andreevich** – Undergraduate of Chemical Department, South Ural State University.

**Попов Андрей Андреевич** – студент химического факультета, Южно-Уральский государственный университет.

E-mail: andrey\_eco2eco@mail.ru

# Физическая химия

УДК 541.1:620.193.01:669.14

## ТЕРМОДИНАМИКА ХИМИЧЕСКОЙ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ СИЛИЦИДОВ КОБАЛЬТА

А.Г. Тюрин, Т.В. Мосунова., П.А. Николайчук

Построены диаграммы потенциал – рН систем Co–H<sub>2</sub>O и Co–Si–H<sub>2</sub>O, а также фазовая диаграмма системы Co–Si–O при 25 °С. Анализируются термодинамические особенности коррозионно-электрохимического поведения сплавов системы Co–Si различного состава.

*Ключевые слова:* силициды кобальта, низкотемпературное окисление, химическая устойчивость, коррозионно-электрохимическое поведение, диаграммы потенциал – рН, электрохимическая устойчивость.

### Введение

Кобальт и кремний являются основными компонентами аморфных сплавов на основе кобальта. Состав некоторых из них представлен в табл. 1.

Состав аморфных и кристаллических сплавов на основе кобальта [1]

Таблица 1

Сплав	Индекс сплава *	Содержание компонентов, мас. %					
		Co	Ni	Fe	Si	B	Mn
Virovac 6 010	A <sub>1</sub> , C <sub>1</sub>	58	10	5	11	16	–
Metglas 2 714A	A <sub>2</sub> , C <sub>2</sub>	66	1	4	15	14	–
Metglas 2 705Mn	A <sub>3</sub> , C <sub>3</sub>	76	–	2	6	18	4

\* А – аморфные, С – кристаллические (отжиг в вакуумной печи при температуре 580 °С в течение 10 мин).

Аморфные металлические сплавы обладают комплексом необычных физико-химических свойств и являются перспективными материалами, представляющими теоретический и практический интерес. Следствием их аморфной структуры являются необычные магнитные, механические, электрические свойства и, в особенности, высокая коррозионная стойкость сплавов [2, 3]. Именно поэтому проводились и проводятся исследования коррозионного поведения системы кобальт–кремний как в воздушных, так и в водных средах. Результаты экспериментальных исследований состава и структуры пассивационных плёнок на сплавах приведены в работе [1]. Также широко исследуется [4–8] и электрохимическое поведение силицидов кобальта: Co<sub>2</sub>Si [4, 8], CoSi [5, 6, 8], CoSi<sub>2</sub> [7, 8] и эвтектического сплава CoSi<sub>2</sub>–Si [7, 8] как в кислых [4–7], так и в щелочных [8] электролитах. В работе выполнен термодинамический анализ химической и электрохимической устойчивости сплавов системы кобальт – кремний при 25 °С.

Из анализа фазовой диаграммы состояния системы Co–Si [9] следует, что при этой температуре в системе существуют следующие промежуточные соединения: Co<sub>2</sub>Si, CoSi, CoSi<sub>2</sub>. Предельная растворимость Si в ε-Co (с решёткой г. п. у.) лишь оценена и составляет чуть более 10 ат. %. Растворимость Co в Si если и существует, то ничтожно мала.

Избыточную энергию Гиббса G<sup>E</sup> твёрдых растворов кремния в кобальте (ε-фаза) описывали в рамках двухпараметрического приближения обобщённой теории «регулярных» растворов [10]. Температурные зависимости энергетических параметров системы по данным [11] следующие:

$$Q_{12}^{(1)}(T) = -210\,455 + 32,01 \cdot T, \text{ Дж/моль},$$

$$Q_{12}^{(2)}(T) = -141\,419 + 32,01 \cdot T, \text{ Дж/моль}.$$

В литературе [11, 12] имеются различные данные о значениях энергии Гиббса образования интерметаллида  $\text{Co}_2\text{Si}$ . Однако рассчитанные на их основании значения предельной растворимости кремния в кобальте, отвечающие равновесию  $2\text{Co}(\epsilon) + \text{Si}(\epsilon) = \text{Co}_2\text{Si}(\tau)$ , хорошо согласуются между собой и с оценочными экспериментальными данными [9].

### Химическая устойчивость

В соответствии с видом диаграмм состояния систем  $\text{Co-O}$  и  $\text{Si-O}$  [13] при  $25^\circ\text{C}$  на воздухе на чистых кобальте и кремнии возможны следующие фазовые равновесия:  $\text{Co} | \text{"CoO"} | \text{"Co}_3\text{O}_4" | \{\text{O}_2\}$  и  $\text{Si} | \text{SiO}_2 | \{\text{O}_2\}$ . Оксиды кобальта имеют весьма широкую область нестехиометрии. Так состав фазы "CoO" может изменяться в пределах от  $\text{CoO}$  до  $\text{CoO}_{1,07}$ , а фазы "Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>" – от  $\text{CoO}_{1,3095}$  до  $\text{CoO}_{1,4096}$  [13]. Оксид  $\text{Co}_2\text{O}_3$  может существовать только в форме гидрата  $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Кроме того, в системе  $\text{Co-Si-O}$  возможно образование соединения  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$ .

Диаграмма состояния системы  $\text{Co-Si-O}$  при  $25^\circ\text{C}$  и 1 атм (воздух) представлена на рис. 1.

Стандартные энергии Гиббса образования оксидов взяты из справочников [12, 14] или рассчитаны с использованием интерполяционной формулы Лагранжа [10] и представлены в табл. 2. Рассчитанные характеристики трёхфазных равновесий представлены в табл. 3.

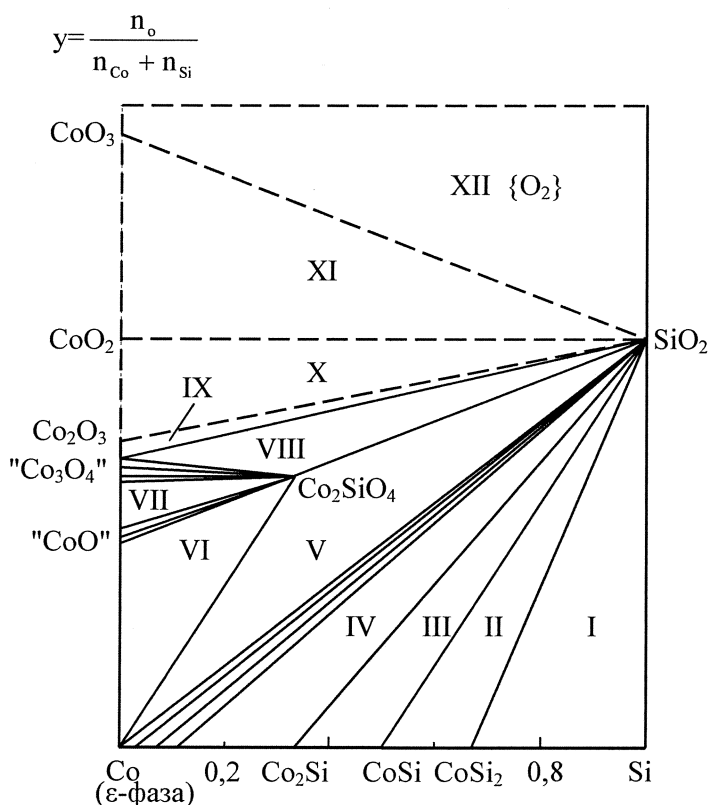


Рис. 1. Фазовая диаграмма состояния  $\text{Co-Si-O}$  при  $25^\circ\text{C}$

Стандартные энергии Гиббса образования соединений из элементов

Таблица 2

Оксидная фаза	Формула оксида	$-\Delta_f G_{298}^0, \frac{\text{Дж}}{\text{г-ат Co}}$	Ссылка	Соединение	$-\Delta_f G_{298}^0, \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$	Ссылка
"CoO"	CoO	205 126	[12]	CoO <sub>2</sub>	233 396	*
	CoO <sub>1,07</sub>	212 862	*	CoO <sub>3</sub>	84 810	*
"Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> "	CoO <sub>1,3095</sub>	232 774	*	CoSi <sub>2</sub>	102 260	[12]
	CoO <sub>1,3333</sub>	234 200	[12]	CoSi	98 817	[12]
	CoO <sub>1,4096</sub>	238 090	*	Co <sub>2</sub> Si	104 856	[12]
Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoO <sub>1,5</sub>	241 368	*	Co <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	1 233 924	[12]
				SiO <sub>2</sub>	805 067	[14]

\* Оценка авторов по интерполяционной формуле Лагранжа.

Характеристики инвариантных состояний системы Co-Si-O при 25 °С

Равновесие	$P_{O_2}$ , атм	Составы твёрдых фаз
Si-CoSi <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> (I)	$7,9 \cdot 10^{-142}$	$x_{Si} = 1; x_{CoSi_2} = 1; x_{SiO_2} = 1$
CoSi <sub>2</sub> -CoSi-SiO <sub>2</sub> (II)	$3,2 \cdot 10^{-141}$	$x_{CoSi_2} = 1; x_{CoSi} = 1; x_{SiO_2} = 1$
CoSi-Co <sub>2</sub> Si-SiO <sub>2</sub> (III)	$2,8 \cdot 10^{-125}$	$x_{CoSi} = 1; x_{Co_2Si} = 1; x_{SiO_2} = 1$
ε-фаза (Co)-Co <sub>2</sub> Si-SiO <sub>2</sub> (IV)	$1,1 \cdot 10^{-122}$	$x_{Si(\epsilon)} = 0,107; x_{Co_2Si} = 1; x_{SiO_2} = 1$
ε-фаза (Co)-Co <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> -SiO <sub>2</sub> (V)	$1,5 \cdot 10^{-75}$	$x_{Si(\epsilon)} = 4 \cdot 10^{-39}; x_{Co_2SiO_4} = 1; x_{SiO_2} = 1$
ε-фаза (Co)-"CoO"-Co <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> (VI)	$1,2 \cdot 10^{-72}$	$x_{Si(\epsilon)} = 8 \cdot 10^{-46}; x_{"CoO"} = 1; x_{Co_2SiO_4} = 1$
"CoO"-Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Co <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> (VII)	$7,1 \cdot 10^{-30}$	$x_{"CoO"} = 1; x_{"Co_3O_4"} = 1; x_{Co_2SiO_4} = 1$
"Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> "-Co <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> -SiO <sub>2</sub> (VIII)	$5,6 \cdot 10^{-21}$	$x_{"Co_3O_4"} = 1; x_{Co_2SiO_4} = 1; x_{SiO_2} = 1$
"Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> "-Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> (IX)	0,79	$x_{"Co_3O_4"} = 1; x_{Co_2O_3} = 1; x_{SiO_2} = 1$
Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CoO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> (X)	$6,0 \cdot 10^{16}$	$x_{Co_2O_3} = 1; x_{CoO_2} = 1; x_{SiO_2} = 1$
CoO <sub>2</sub> -CoO <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> (XI)	$3,5 \cdot 10^{63}$	$x_{CoO_2} = 1; x_{CoO_3} = 1; x_{SiO_2} = 1$

Из результатов расчёта следует, что химическое сродство кремния к кислороду намного выше, чем у кобальта. При содержании Si в ε-Co большем, чем  $10^{-37}$  мол. % единственным продуктом окисления сплава является кремнезём. Установлено, что с ростом температуры эта пороговая концентрация кремния в сплаве возрастает. Так, при 400 °С она составляет  $10^{-15}$  мол. %. Экспериментально изученные состав и структура оксидных слоёв на сплавах, образовавшихся на воздухе при 400 °С в течение 400 часов, представлена в табл. 4.

Таблица 4

Состав и структура оксидных слоёв на сплавах, образовавшихся на воздухе при температуре 400 °С в течение 400 часов [1]

Индекс сплава*	Оксидный слой	Структурные составляющие окарины
A <sub>1</sub>	Тонкий	Co <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> ; Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ; CoO
	Толстый	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ; Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ; Co <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> ; CoO
C <sub>1</sub>	Тонкий	SiO <sub>2</sub> (аморф); Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
	Толстый	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ; Co <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> ; CoO
A <sub>2</sub>	Тонкий	SiO <sub>2</sub> (аморф); Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
	Толстый	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ; Co <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> ; CoO
C <sub>2</sub>	Тонкий	Co <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> ; Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ; β-SiO <sub>2</sub>
	Толстый	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ; Co <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> ; CoO
A <sub>3</sub>	Тонкий	Co <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> ; Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ; β-SiO <sub>2</sub>
	Толстый	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ; Co <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> ; CoO
C <sub>3</sub>	Тонкий	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ; Co <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>
	Толстый	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ; Co <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> ; CoO

\* См. табл. 1.

Таким образом, при низких температурах (25 °С) химическая устойчивость сплавов системы кобальт-кремний определяется содержанием в них кремния. При средних (400 °С) и высоких температурах оксидная плёнка на сплавах многослойная и содержит оксиды кобальта и примесных элементов.

#### Электрохимическая устойчивость

Диаграммы потенциал – рН систем Co-H<sub>2</sub>O и Co-Si-H<sub>2</sub>O при 25 °С и 1 атм (воздух) приведены на рис. 2 и 3. Для системы Co-H<sub>2</sub>O она построена при активностях ионов в растворе, рав-

ных  $10^0$ ,  $10^{-2}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-6}$  моль/л. Соответствующие линии обозначены числами 0, -2, -4, -6. Для системы Co-Si-H<sub>2</sub>O диаграмма построена при активностях ионов, равных  $10^{-3}$  моль/л. Результаты расчётов химических и электрохимических равновесий в системах приведены в табл. 5 и 6.

Таблица 5

Основные химические и электрохимические равновесия в системе Co-H<sub>2</sub>O при 25 °С

№ линии	Электродная реакция	Равновесный потенциал (В) или pH раствора
a	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2; P_{\text{H}_2} \approx 5 \cdot 10^{-7} \text{ атм}$	0,186 - 0,0591pH
b	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}; P_{\text{O}_2} \approx 0,21 \text{ атм}$	1,219 - 0,0591pH
1	$\text{HCoO}_2^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Co}(\epsilon) + 2\text{H}_2\text{O}$	$0,659 - 0,08865\text{pH} + 0,0295\lg a_{\text{HCoO}_2^-}$
2	$\text{CoO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Co}(\epsilon) + \text{H}_2\text{O}$	0,166 - 0,0591pH
3	$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Co}(\epsilon)$	$-0,277 - 0,0295\lg a_{\text{Co}^{2+}}$
4	$\text{CoO}_x + 2x\text{H}^+ + 2(x-1)\text{e}^- = \text{Co}^{2+} + x\text{H}_2\text{O}$	
	"CoO" $x = 1,00$	$\lg a_{\text{Co}^{2+}} = 14,98 - 2\text{pH}$
4 <sup>I</sup>	"Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> " $1,00 \geq x \geq 1,07$	$(0,277 - 0,292x + 0,458x^2 -$
	"Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> " $1,3095 \geq x \geq 1,4096$	$-0,0591x\text{pH} - 0,0591\lg a_{\text{Co}^{2+}})/(x-1)$
5	$\text{CoO}_x + (2-x)\text{H}_2\text{O} + 2(x-1)\text{e}^- =$ $= \text{HCoO}_2^- + (3-2x)\text{H}^+$	
	"CoO" $x = 1,00$	$\lg a_{\text{HCoO}_2^-} = -16,67 + \text{pH}$
5 <sup>I</sup>	"Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> " $1,00 \geq x \geq 1,07$	$(-0,659 - 0,292x + 0,458x^2 -$
	"Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> " $1,3095 \geq x \geq 1,4096$	$-0,0295(3-2x)\text{pH} - 0,0295\lg a_{\text{Co}^{2+}})/(x-1)$
6	$3\text{CoO}_{1,3095} + 1,437\text{H}^+ + 1,437\text{e}^- =$ $= 3\text{CoO}_{1,07} + 0,7185\text{H}_2\text{O}$	0,798 - 0,0591pH
7	$\text{Co}_2\text{O}_3 + 0,3616\text{H}^+ + 0,3616\text{e}^- =$ $= 2\text{CoO}_{1,4096} + 0,1808\text{H}_2\text{O}$	1,041 - 0,0591pH
8	$\text{Co}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = 2\text{HCoO}_2^-$	$-0,135 - 0,0591\lg a_{\text{HCoO}_2^-}$
9	$2\text{CoO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{Co}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$	$1,770 - 0,0985\text{pH} + 0,0197\lg a_{\text{CoO}_4^{2-}}$
10	$2\text{CoO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Co}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1,312 - 0,0591pH
11	$\text{Co}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{Co}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	$1,739 - 0,1773\text{pH} - 0,0591\lg a_{\text{Co}^{2+}}$
12	$\text{CoO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Co}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	$1,526 - 0,1182\text{pH} - 0,0295\lg a_{\text{Co}^{2+}}$
13	$\text{CoO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{CoO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$1,999 - 0,1182\text{pH} + 0,0295\lg a_{\text{CoO}_4^{2-}}$
14	$\text{Co}^{3+} + \text{e}^- = \text{Co}^{2+}$	$1,754 + 0,0591\lg \frac{a_{\text{Co}^{3+}}}{a_{\text{Co}^{2+}}}$
15	$\text{CoO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{e}^- = \text{Co}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	$1,297 - 0,2364\text{pH} - 0,0591\lg a_{\text{Co}^{3+}}$
16	$\text{CoO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{Co}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	$1,764 - 0,1577\text{pH} + 0,0197\lg \frac{a_{\text{CoO}_4^{2-}}}{a_{\text{Co}^{3+}}}$

Основные химические и электрохимические равновесия в системе Co-Si-H<sub>2</sub>O при 25 °С, 1 атм (воздух) и  $a_i = 10^{-3}$  моль/л

№ линии	Электродная реакция	Равновесный потенциал (В) или pH раствора
a	$2H^+ + 2e^- = H_2; P_{H_2} \approx 5 \cdot 10^{-7}$ атм	0,186 – 0,0591pH
b	$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O; P_{O_2} \approx 0,21$ атм	1,219 – 0,0591pH
1	$SiO_2 + 4H^+ + 4e^- = Si + 2H_2O$	–0,857 – 0,0591pH
2	$SiO_3^{2-} + 4H^+ + 6e^- = Si + 3H_2O$	–0,499 – 0,0887pH
3	$SiO_2 + H_2O = SiO_3^{2-} + 2H^+$	pH 12,44
4	$SiO_2 + CoSi + 4H^+ + 4e^- = CoSi_2 + 2H_2O$	–0,848 – 0,0591pH
5	$SiO_3^{2-} + CoSi + 6H^+ + 4e^- = CoSi_2 + 3H_2O$	–0,480 – 0,0887pH
6	$SiO_2 + Co_2Si + 4H^+ + 4e^- = 2CoSi + 2H_2O$	–0,617 – 0,0591pH
7	$SiO_3^{2-} + Co_2Si + 6H^+ + 4e^- = 2CoSi + 3H_2O$	–0,249 – 0,0887pH
8	$SiO_2 + 2Co(\epsilon) + 4H^+ + 4e^- = Co_2Si + 2H_2O; a_{Co(\epsilon)} \approx 0,27$	–0,602 – 0,0591pH
9	$SiO_3^{2-} + 2Co(\epsilon) + 6H^+ + 4e^- = Co_2Si + 3H_2O; a_{Co(\epsilon)} \approx 0,27$	–0,237 – 0,0887pH
10	$Co^{2+} + 2e^- = Co(\epsilon); a_{Co(\epsilon)} \approx 1$	–0,366
11	$Co_2SiO_4 + 4H^+ + 4e^- = 2Co(\epsilon) + SiO_2 + 2H_2O; a_{Co(\epsilon)} = 1$	0,118 – 0,0591pH
12	$Co_2SiO_4 + 2H^+ + 4e^- = 2Co(\epsilon) + SiO_3^{2-} + H_2O; a_{Co(\epsilon)} = 1$	–0,250 – 0,0295pH
13	$CoO + 2H^+ + 2e^- = Co(\epsilon) + H_2O; a_{Co(\epsilon)} \approx 1$	0,166 – 0,0591pH
14	$HCoO_2^- + 3H^+ + 2e^- = Co(\epsilon) + 2H_2O; a_{Co(\epsilon)} \approx 1$	0,571 – 0,0887pH
15	$CoO_x + (2-x)H_2O + 2(x-1)e^- = HCoO_2^- + (3-2x)H^+; 1,00 \leq x \leq 1,07 ("CoO")$	$(-0,571 - 0,292x + 0,458x^2 - 0,0295(3-2x)pH)/(x-1)$
16	$CoO_x + 2xH^+ + 2(x-1)e^- = Co^{2+} + xH_2O; 1,00 \leq x \leq 1,07 ("CoO")$	$(0,454 - 0,292x + 0,458x^2 - 0,0591x pH)/(x-1)$
16 <sup>1</sup>	$1,3095 \leq x \leq 1,4096 ("Co_3O_4")$	
17	$Co_2SiO_4 + 4H^+ = SiO_2 + 2Co^{2+} + 2H_2O$	pH 8,18
18	$3CoO_{1,3095} + 1,437H^+ + 1,437e^- = 3CoO_{1,07} + 0,7185H_2O$	0,798 – 0,0591pH
19	$2CoO_{1,367} + SiO_2 + 1,468H^+ + 1,468e^- = Co_2SiO_4 + 0,734H_2O$	0,972 – 0,0591pH
20	$2CoO_x + SiO_3^{2-} + 2(2x-1)H^+ + 4(x-1)e^- = Co_2SiO_4 + (2x-1)H_2O; 1,3095 \leq x \leq 1,367$	$(2,158 - 0,0295(2x-1)pH)/(x-1)$
21	$Co_2O_3 + 0,3616H^+ + 0,3616e^- = 2CoO_{1,4096} + 0,1808H_2O$	1,041 – 0,0591pH
22	$2CoO_4^{2-} + 10H^+ + 6e^- = Co_2O_3 + 5H_2O$	1,711 – 0,0985pH
23	$Co_2O_3 + 6H^+ + 2e^- = 2Co^{2+} + 3H_2O$	1,916 – 0,1773pH
24	$2CoO_2 + 2H^+ + 2e^- = Co_2O_3 + H_2O$	1,312 – 0,0591pH
25	$CoO_2 + 4H^+ + 2e^- = Co^{2+} + 2H_2O$	1,615 – 0,1182pH
26	$CoO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- = CoO_2 + 2H_2O$	1,911 – 0,1182pH
27	$Co^{3+} + e^- = Co^{2+}$	1,754
28	$CoO_2 + 4H^+ + e^- = Co^{3+} + 2H_2O$	1,474 – 0,2364pH



На диаграмме потенциал – рН системы Co–H<sub>2</sub>O (рис. 2) можно выделить 9 областей преобладания различных фаз: I – Co (ε); II – Co<sup>2+</sup>; III – "CoO"; IV – HCoO<sub>2</sub><sup>-</sup>; V – "Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>"; VI – Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; VII – CoO<sub>2</sub>; VIII – Co<sup>3+</sup>; IX – CoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

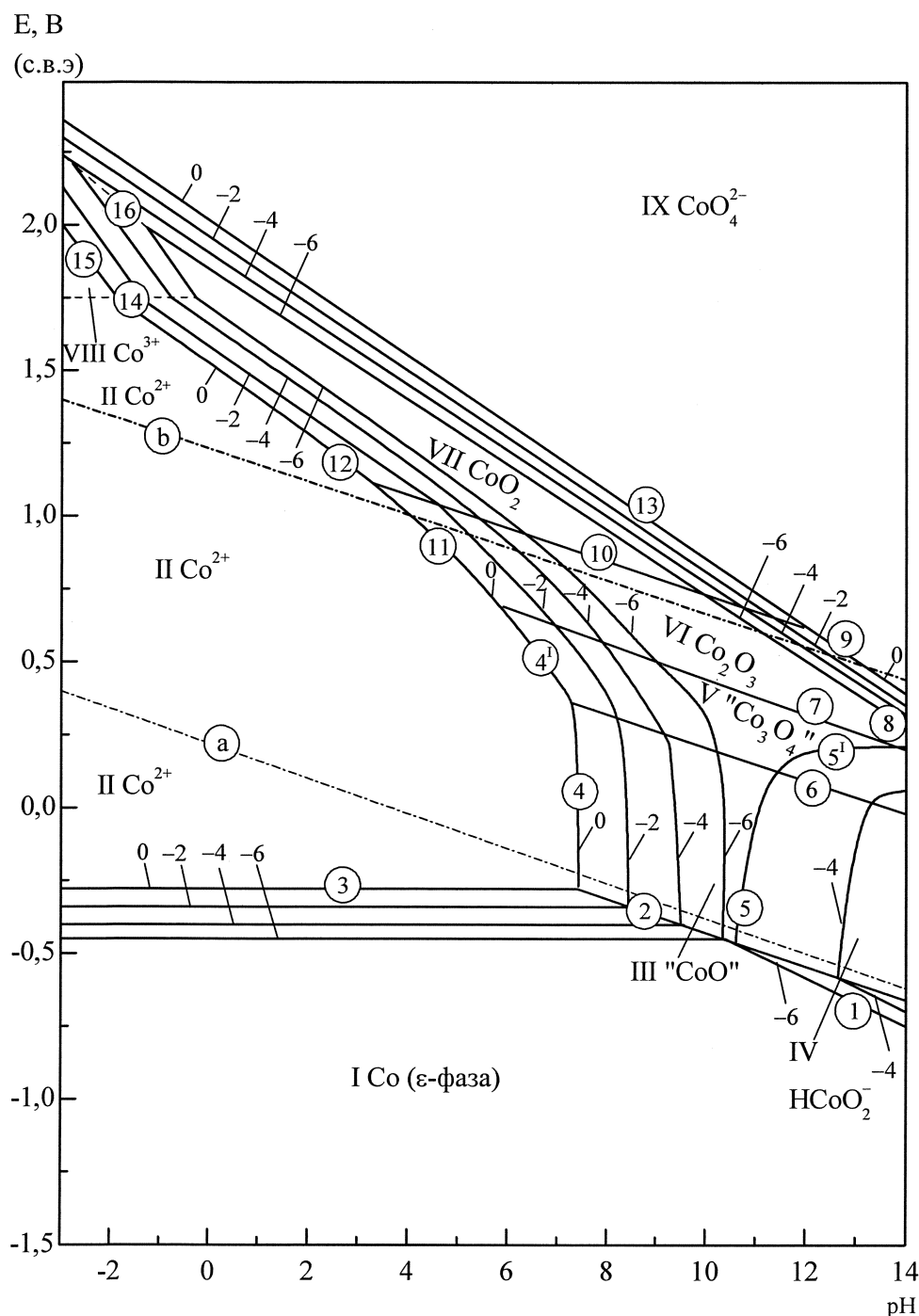


Рис. 2. Диаграмма потенциал – рН системы Co–H<sub>2</sub>O при 25 °С,  
1 атм (воздух) и  $a_i = 10^0, 10^{-2}, 10^{-4}$  и  $10^{-6}$  моль/л (негидратированная форма оксидов)

На диаграмме потенциал – рН системы Co–Si–H<sub>2</sub>O (рис. 3) можно выделить 23 области преобладания различных фаз: I – ε-фаза (Co) + Co<sub>2</sub>Si + CoSi + CoSi<sub>2</sub> + Si; II – ε-фаза (Co) + Co<sub>2</sub>Si + CoSi + CoSi<sub>2</sub> + SiO<sub>2</sub>; III – ε-фаза (Co) + Co<sub>2</sub>Si + CoSi + CoSi<sub>2</sub> + SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>; IV – ε-фаза (Co) + Co<sub>2</sub>Si + CoSi + SiO<sub>2</sub>; V – ε-фаза (Co) + Co<sub>2</sub>Si + CoSi + SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>; VI – ε-фаза (Co) + Co<sub>2</sub>Si + SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>; VII –

## Физическая химия

$\epsilon$ -фаза (Co) +  $\text{Co}_2\text{Si}$  +  $\text{SiO}_2$ ; VIII–IV –  $\epsilon$ -фаза (Co) +  $\text{SiO}_2$ ; IX –  $\epsilon$ -фаза (Co) +  $\text{SiO}_3^{2-}$ ; X –  $\epsilon$ -фаза (Co) +  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$ ; XI –  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  +  $\text{HCoO}_2^-$ ; XII –  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  + "CoO"; XIII –  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  +  $\text{Co}^{2+}$ ; XIV –  $\text{SiO}_2$  +  $\text{Co}^{2+}$ ; XV –  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  + " $\text{Co}_3\text{O}_4$ "; XVI – " $\text{Co}_3\text{O}_4$ " +  $\text{SiO}_3^{2-}$ ; XVII – " $\text{Co}_3\text{O}_4$ " +  $\text{SiO}_2$ ; XVIII –  $\text{Co}_2\text{O}_3$  +  $\text{SiO}_3^{2-}$ ; XIX –  $\text{Co}_2\text{O}_3$  +  $\text{SiO}_2$ ; XX –  $\text{CoO}_2$  +  $\text{SiO}_2$ ; XXI –  $\text{SiO}_2$  +  $\text{Co}^{3+}$ ; XXII –  $\text{SiO}_2$  +  $\text{CoO}_4^{2-}$ ; XXIII –  $\text{CoO}_4^{2-}$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$ .

E, В  
(с.в.э)

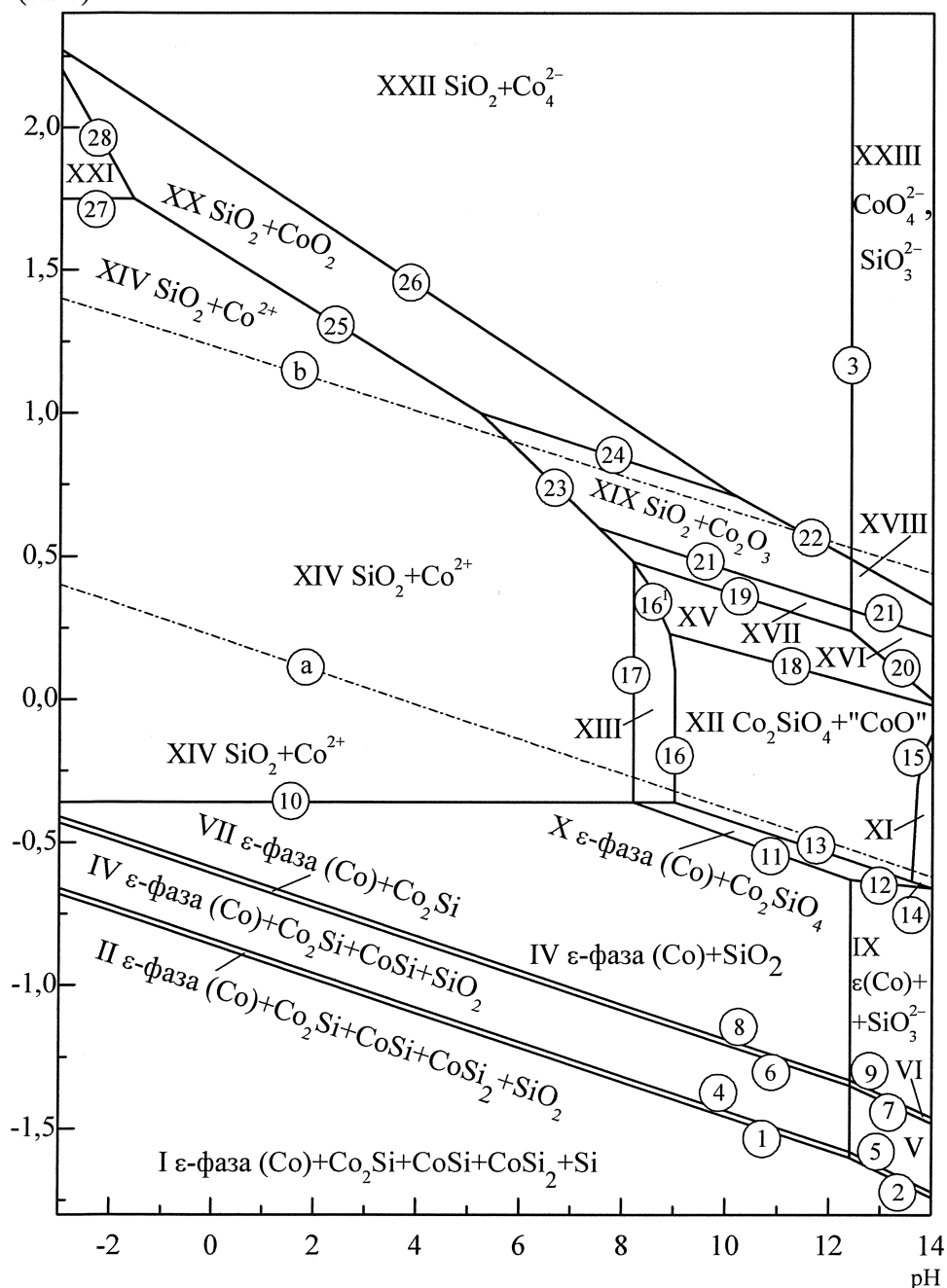
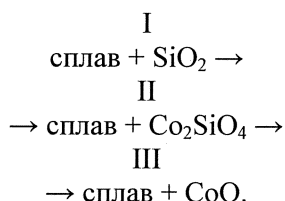


Рис. 3. Диаграмма потенциал – pH системы Co–Si–H<sub>2</sub>O при 25 °С, 1 атм (воздух) и  $a_i = 10^{-3}$  моль/л (негидратированная форма оксидов)

Как показывают расчёты, в кислых средах пассивационная плёнка на сплавах системы Co–Si будет представлять собой чистый  $\text{SiO}_2$ , при условии отсутствия в растворе ионов  $\text{F}^-$ . Если крем-

ния в сплаве недостаточно для образования сплошной плёнки (его содержание не превышает 15 мас. %), то будет наблюдаться селективное растворение кобальта из сплавов с образованием в растворе ионов  $\text{Co}^{2+}$ . Эти выводы подтверждаются и экспериментальными исследованиями [4–7].

В нейтральных и щелочных средах схема первичной пассивации сплавов системы Co–Si следующая:



По аналогии с пассивацией силицидов железа [15] можно выделить три режима процесса. Если концентрация кремния в сплаве превышает 15 мас. %, то его достаточно для образования сплошной пассивирующей плёнки  $\text{SiO}_2$ . В этом случае процесс завершается на первой стадии. При концентрации кремния в сплаве, меньшей 15 мас. %, но большей 3 мас. %, кремния в сплаве хватает лишь для образования сплошной плёнки  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$ , и процесс завершается на второй стадии. Если концентрация кремния ниже 3 мас. %, то процесс завершится на третьей стадии, а защитная плёнка, как и на чистом кобальте, будет состоять из  $\text{CoO}$ , а кремний в виде локальных включений  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  будет входить в её внутренний подслоя. Зависимость структуры пассивирующей плёнки от содержания кремния в сплаве подтверждена экспериментально [8].

Таким образом, электрохимическая устойчивость сплавов системы кобальт – кремний целиком определяется содержанием в них кремния.

### Заключение

1. Построена фазовая диаграмма состояния системы Co–Si–O при 25 °C и 1 атм (воздух). Показано, что химическая устойчивость сплавов Co–Si при низких температурах определяется только кремнием.

2. Построены диаграммы потенциал – рН систем Co–H<sub>2</sub>O и Co–Si–H<sub>2</sub>O при 25 °C, 1 атм (воздух) и различных активностях ионов в растворе. Показано, что в кислых средах первичная пассивационная плёнка на сплавах Co–Si представляет собой чистый кремнезём. В нейтральных и щелочных средах она по мере снижения содержания кремния в сплавах может состоять из  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  или  $\text{CoO}$ .

### Литература

1. Dark, A.M. The Oxidation Behaviour of Some Cobalt-Based Amorphous Alloys / A.M. Dark, G. Wei, B. Cantor // Mater. Sci. Eng. – 1988. – P. 533–537.
2. Аллотропные металлические сплавы: пер. с англ. / под ред. Ф.Е. Люборского. – М.: Металлургия, 1987. – 584 с.
3. Глезер, А.М. Структура и механические свойства аморфных сплавов / А.М. Глезер, Б.В. Молотилов. – М.: Металлургия, 1992. – 206 с.
4. Шеин, А.Б. Электрохимическое поведение силицида кобальта  $\text{Co}_2\text{Si}$  в кислотах / А.Б. Шеин // Защита металлов. – 2000. – Т. 36, № 2. – С. 190–194.
5. Шеин, А.Б. Коррозионно-электрохимическое поведение моносилицида кобальта в кислых растворах / А.Б. Шеин // Защита металлов. – 1989. – Т. 25, № 1. – С. 112–114.
6. Шеин, А.Б. Выделение водорода на моносилициде кобальта в сернокислом электролите, содержащем поверхностно-активные вещества / А.Б. Шеин // Электрохимия. – 1988. – Т. 24. – Вып. 10. – С. 1335–1338.
7. Шеин, А.Б. Электрохимическое поведение эвтектических сплавов силицидов и германидов металлов подгруппы железа с кремнием и германием / А.Б. Шеин // Защита металлов. – 1998. – Т. 34, № 1. – С. 25–28.
8. Шеин, А.Б. Анодное растворение силицидов кобальта в щелочном электролите / А.Б. Шеин, И.Л. Сергеева // Защита металлов. – 2004. – Т. 40, № 6. – С. 624–628.

9. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник / под ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1997. – Т. 1. – С. 80–82.
10. Тюрин, А.Г. Термодинамика химической и электрохимической устойчивости сплавов: учеб. пособие. Ч. 1: Общие принципы. Высокотемпературное окисление / А.Г. Тюрин. – Челябинск: Изд-во Челяб. гос. ун-та, 2004. – 86 с.
11. Могутнов, Б.М. Термодинамика сплавов железа / Б.М. Могутнов, И.А. Томилин, Л.А. Шварцман. – М.: Металлургия, 1984. – 208 с.
12. Рузинов, Л.П. Равновесные превращения металлургических реакций / Л.П. Рузинов, Б.С. Гуляницкий. – М.: Металлургия, 1975. – 416 с.
13. Физико-химические свойства окислов: справочник / под ред. Г.В. Самсонова – М.: Металлургия, 1978. – 472 с.
14. Справочник по электрохимии / под ред. А.М. Сухотина. – Л.: Химия, 1981. – 488 с.
15. Тюрин, А.Г. Термодинамическая оценка влияния кремния на химическую и электрохимическую устойчивость железохромистых сплавов / А.Г. Тюрин // Защита металлов. – 2004. – Т. 40. – № 1. – С. 19–27.

*Поступила в редакцию 20 июня 2009 г.*

### THERMODYNAMICS OF CHEMICAL AND ELECTROCHEMICAL STABILITY OF COBALT SILICIDES

The potential – pH diagrams of Co–H<sub>2</sub>O and Co–Si–H<sub>2</sub>O systems and phase diagram of Co–Si–O system at 25 °C are plotted. The thermodynamical features of corrosion-electrochemical behaviour of Co–Si system alloys of various composition are analysed.

*Keywords: cobalt silicides, low temperature oxidation, chemical stability, corrosion-electrochemical behaviour, potential – pH diagrams, electrochemical stability.*

**Tyurin Aleksandr Georgievich** – Dr. Sc. (Chemistry), Chief of Department, Analytical and Physical Chemistry Department, Chelyabinsk State University.

**Тюрин Александр Георгиевич** – доктор химических наук, заведующий кафедрой, кафедра аналитической и физической химии, Челябинский государственный университет.

**Mosunova Tatyana Vladimirovna** – PhD (Chemistry), Associate Professor, Ecology and Nature Management Subdepartment, South Ural State University.

**Мосунова Татьяна Владимировна** – кандидат химических наук, доцент, кафедра экологии и природопользования, Южно-Уральский государственный университет.

E-mail: wik22@inbox.ru

**Nikolaychuk Pavel Anatolyevich** – Postgraduate Student, Analytical and Physical Chemistry Department, Chelyabinsk State University.

**Николайчук Павел Анатольевич** – аспирант, кафедра аналитической и физической химии, Челябинский государственный университет.

E-mail: tag@csu.ru

## КИНЕТИКА ОКСИДАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА В ПРИСУТСТВИИ ПЕРОКСИДАЗЫ ХРЕНА

*В.В. Рогожин, Д.В. Перетолчин*

Реакцией Клайзена метилкетонов с диэтилоксалатом в присутствии натрия или гидрида натрия получены динатрий-1,6-диоксо-2,4-алкадиен-3,4-диолаты, 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  $^1\text{H}$  спектроскопии.

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

### Введение

Аскорбиновая кислота является одним из низкомолекулярных антиоксидантов живых организмов. Специфическим ферментом, окисляющим аскорбиновую кислоту служит аскорбатоксидаза (КФ 1.10.3.3). Кроме того, аскорбиновая кислота может окисляться в реакциях пероксидазного окисления, катализируемых пероксидазой (КФ 1.11.1.7) [1, 2]. Однако участие аскорбиновой кислоты в оксидазных реакциях, протекающих в присутствии пероксидазы, практически не изучено. Хотя известно, что пероксидаза способна катализировать реакции оксидазного и пероксидазного окисления субстратов неорганической и органической природы. Наличие у фермента двух различных функций (оксидазной и пероксидазной) позволяет предположить, что в каталитическом действии фермента могут принимать участие два независимых активных центра, пространственно разделенных, хотя и близко расположенных друг от друга на поверхности белковой глобулы [3]. Такая полифункциональность пероксидазы модулируется ионами металлов и состоянием микросреды вблизи молекулы фермента [4, 5]. При этом идентификация пероксидазного и оксидазного участков фермента затруднена из-за недостаточности количественных данных о деталях структуры пероксидазы и ее молекулярной неоднородности [6].

Приоритет в открытии оксидазной функции пероксидазы принадлежит Теореллю [7], который обнаружил в растениях фермент, окисляющий дигидроксифумаровую кислоту с поглощением кислорода, и доказал, что этот фермент – пероксидаза. Оксидазными субстратами пероксидазы могут быть гидро-, нафтохиноны, индолилуксусная кислота, НАДН<sub>2</sub>, НАДФН<sub>2</sub>, флороглюцин, диоксифумаровая кислота, глутатион и др. [8–11].

Особенностью механизма действия пероксидазы в оксидазных реакциях является способность фермента в процессе каталитической реакции генерировать свободные радикалы:  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{HO}_2^\cdot$  и радикал органического субстрата. Типичным субстратом в оксидазных реакциях пероксидазы является диоксифумаровая кислота [12]. Оксидазное окисление ДФК исследовал Чанс, используя метод остановленной струи при pH 4 [13]. Было показано, что для проведения реакции при 4 °C требовалось присутствие ионов марганца, однако повышение температуры способствовало протеканию реакции и в отсутствие ионов марганца. Для пероксидазы, активированной ионами марганца, Чанс определил константу взаимодействия фермента с кислородом ( $10^6 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ ) и показал, что образующийся комплекс  $\text{PO-O}_2$  реагирует с ДФК, с константой равной  $4 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ .

Широкое распространение пероксидазы в растительных и животных тканях позволяет говорить, что этот фермент выполняет многогранную работу в биогенных системах. Поэтому исследование структуры и механизма действия пероксидазы представляет не только теоретический интерес для понимания физиологической роли и принципов функционирования фермента, но и имеет важное практическое значение, поскольку пероксидаза широко используется в аналитических исследованиях [5]. Таким образом, в настоящей работе нами была изучена кинетика реак-

ций оксидазного окисления аскорбиновой кислоты в широком интервале pH и предложен возможный механизм действия фермента в этой реакции.

## Методики исследования

**Реактивы.** В работе использовали пероксидазу хрена производства «Reanal» (Венгрия) со спектральным показателем чистоты  $RZ=1,0$ . Концентрацию фермента определяли спектрофотометрически при 403 нм ( $\epsilon_{403}=100 \text{ mM}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) [14] и пиридингемокхромогену [15]. В качестве субстрата применяли аскорбиновую кислоту от фирмы «Serva» (Германия), концентрацию которой определяли при 265 нм, пользуясь молярным коэффициентом поглощения, равным  $7000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  [16]. Концентрацию растворенного кислорода определяли полярографическим методом [17].

**Методы.** Реакцию оксидазного окисления АК (9,0–240,0 мкМ) кислородом ( $2,8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ) проводили при 25 °С в среде 0,1 М Na-ацетатного (pH 3,5–6,0) или Na-фосфатного (pH 6,0–8,0) буфера, объемом 2,5 мл с участием пероксидазы хрена в концентрации 8,0–24,0 нМ. Кинетические кривые окисления АК регистрировали на двухлучевом спектрофотометре DMS 100 S фирмы Varian (США) по уменьшению поглощения на 265 нм. За единицу активности фермента принимали количество мкмоль аскорбиновой кислоты, окисленной за 1 мин. При всех pH регистрировали реакции неферментативного окисления аскорбиновой кислоты, значения которых учитывались при анализе ферментативных реакций. Кажущиеся константы скорости окисления аскорбиновой кислоты определяли из данных по стационарной кинетике. Кинетические параметры ферментативной реакции определяли из зависимостей начальных скоростей от концентрации субстрата в координатах Лайнуивера–Берка [18].

## Результаты и их обсуждение

Показано, что в стационарных условиях начальная скорость оксидазного окисления аскорбиновой кислоты подчиняется уравнению Михаэлиса–Ментен. На рис. 1 показана зависимость начальной скорости оксидазного окисления АК от ее концентрации в двойных обратных координатах при pH 3,5, 6,0 и 7,0. Аналогичные зависимости были получены и для других значений pH. При этом на зависимости начальной скорости от концентрации АК наблюдается излом, который сохраняется и при варьировании концентрации фермента (рис. 2).

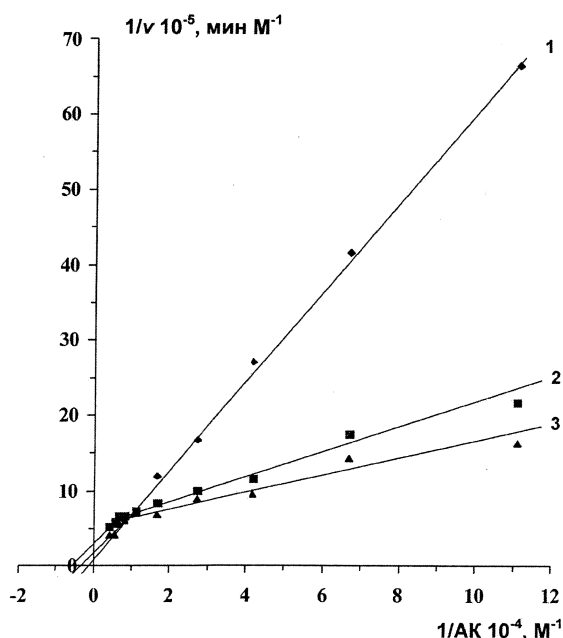


Рис. 1. Зависимости начальных скоростей оксидазного окисления аскорбиновой кислоты в координатах Лайнуивера–Берка при pH 3,5 (1), 6,0 (2), 7,0 (3) в присутствии пероксидазы. Концентрации: пероксидаза – 16 нМ; аскорбиновой кислоты – 9–240 мкМ; 0,1 М натрий-фосфатный буфер, pH 7,0, 0,1 М натрий-ацетатный буфер, pH 3,5 и 6,0

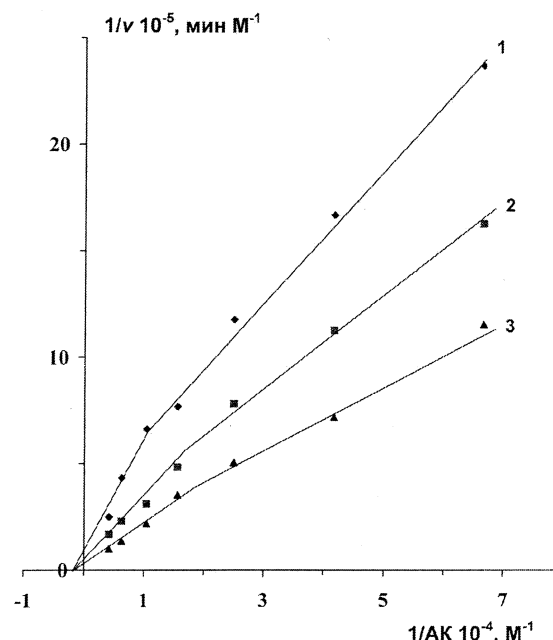


Рис. 2. Зависимости начальных скоростей оксидазного окисления аскорбиновой кислоты в координатах Лайнуивера–Берка при различных концентрациях пероксидазы, нМ: 8,0 (1), 16,0 (2), 24,0 (3). Концентрации: аскорбиновой кислоты – 15–240 мкМ; 0,1 М натрий-ацетатный буфер, pH 4,5

Наличие таких зависимостей начальной скорости может свидетельствовать о том, что в активном центре фермента могут связываться несколько молекул АК. При этом каталитический процесс инициируется при связывании в активном центре фермента одной молекулы АК при  $\text{pH}$  3,5–8,0 с  $K_{m1}$  равной 24–333 мкМ. При связывании двух молекул АК в активном центре наблюдается активирование фермента. Схожие зависимости были выявлены при исследовании реакций пероксидазного окисления АК [1], что позволяет предположить возможность существования единого механизма в реакциях пероксидазного и оксидазного окисления аскорбиновой кислоты. При этом в обоих случаях, по-видимому, местом связывания субстрата является одна и та же область активного центра фермента и в реакции участвует железо гема.

Из графиков  $\text{pH}$ -зависимости  $\lg k_{\text{кат}}$  (рис. 3) видно, что на реакции оксидазного окисления АК оказывают влияние две ионогенные группы, расположенные в области активного центра фермента с  $\text{pK} \sim 5,7$  и  $6,5$ . При этом ионизация одной группы уменьшает, а другой – увеличивает  $\lg k_{\text{кат}}$ . Возможно, аналогичные две функциональные группы активного центра фермента, участвующие в связывании одной и двух молекул АК, проявляются на  $\text{pH}$ -зависимостях величин  $\lg K_m$  реакций окисления АК (рис. 4).

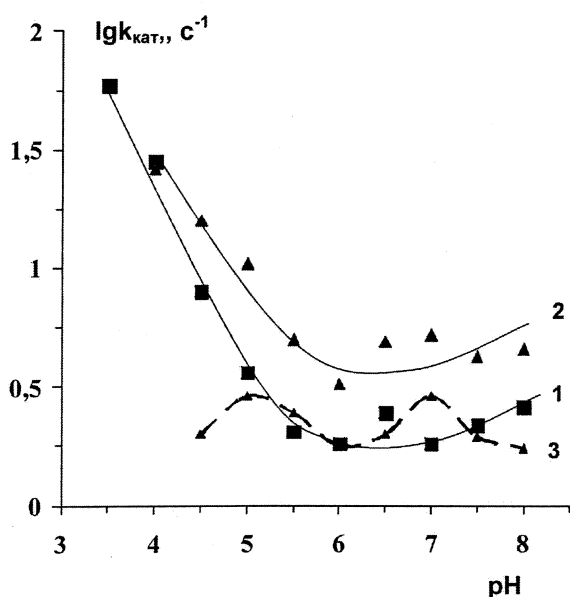


Рис. 3.  $\text{pH}$ -зависимости величин  $\lg k_{\text{кат}}$  (1 и 2) и  $\beta$  (3) для реакций индивидуального оксидазного окисления аскорбиновой кислоты в присутствии пероксидазы, при связывании в активном центре фермента одной (1) и двух (2) молекул субстрата

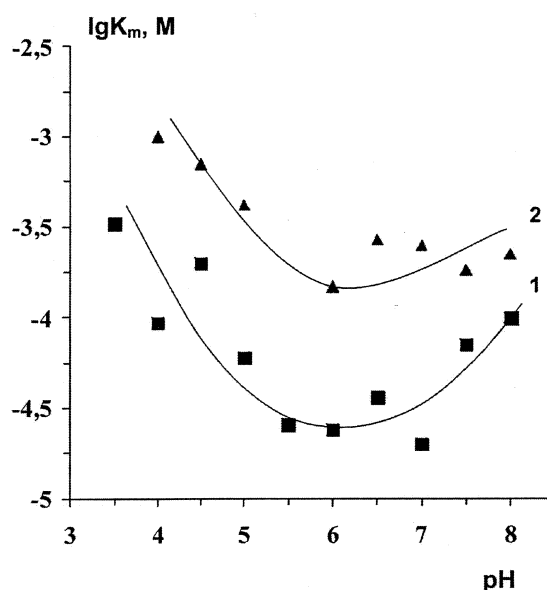


Рис. 4.  $\text{pH}$ -зависимости величин  $\lg K_m$  для реакций индивидуального оксидазного окисления аскорбиновой кислоты в присутствии пероксидазы, при связывании в активном центре фермента одной (1) и двух (2) молекул субстрата

Кривые  $\text{pH}$ -зависимости на рис. 3 имеют разный наклон левой и правой частей, который не равен единице, а составляет 0,7–0,8. Такая особенность  $\text{pH}$ -зависимости обусловлена тем, что на депротонирование активной формы фермента оказывает влияние еще одна ионизирующая группа активного центра фермента с  $\text{pK} \sim 8,0$ – $9,0$ , влияющая на каталитический процесс пероксидазы. Аналогичная зависимость наблюдалась в реакции окисления о-дианизидина [19].

В работе [10], при изучении реакций оксидазного окисления диоксифумаровой кислоты выявлено, что в катализе пероксидазы участвуют две ионогенные группы, протонизация которых влияет на активность фермента в области кислых значений  $\text{pH}$  (2,5–6,0). Причем при  $\text{pH} \sim 3,0$  в структуре активного центра фермента создавалась конформация, обеспечивающая максимальные условия для окисления как диоксифумаровой кислоты, так и индолилуксусной кислоты [20].

Наличие активации в реакциях оксидазного окисления АК можно объяснить за счет связывания двух и более молекул АК в активном центре фермента. Однако при этом  $K_{m2}$  возрастает в 3,6–15,6 раз, что указывает на их меньшее сродство к участку связывания. При этом дополнительное связывание молекул АК ускоряет протекание каталитических реакций в 1,8–2,9 раз.

Для объяснения активации оксидазного окисления АК мы предложили следующую схему ферментативной реакции:





12. Saunders, B. Peroxidase: The properties and uses of a versatile enzyme and some related catalysts / B. Saunders, A. Holmes-Siedle, B. Stark. – London: Butterworths, 1964. – 271 p.
13. Chance, B. The kinetics and stoichiometry of the transition from the primary to the secondary peroxidase peroxide complexes / B. Chance // Arch. Biochem. Biophys. – 1952. – V. 41, № 2. – P. 416–424.
14. Ogawa, S. Calcium binding by horseradish peroxidase C and the heme environmental structure / S. Ogawa, Y. Shira, I. Morishima // Biochem. Biophys. Res. Commun. – 1979. – V. 90, № 2. – P. 674–678.
15. Falk, J.E. Porphyrins and metalloporphyrins / J.E. Falk. – Amsterdam: Elsevier, 1964. – 236 p.
16. Досон, Р. Справочник биохимика / Р. Досон, Д. Эллиот, У. Эллиот, К. Джонс; пер. с англ. Ф. Друцы, О. Королевой. – М.: Мир, 1991 – С. 99–100.
17. Ляликов, Ю.С. Физико-химические методы анализа / Ю.С. Ляликов. – М.: Химия, 1974. – С. 410–456.
18. Березин, И.В. Практический курс химической и ферментативной кинетики / И.В. Березин, А.А. Клесов. – М.: Из-во МГУ, 1976. – 320 с.
19. Лебедева, О.В. Кинетическое изучение реакции окисления о-дианизидина перекисью водорода в присутствии пероксидазы из хрена / О.В. Лебедева, Н.Н. Угарова, И.В. Березин // Биохимия. – 1977. – Т. 42, № 8. – С. 1372–1379.
20. Aerobic oxidation of indol-3-acetic acid catalysed by anionic and cationic peanut peroxidase / I.G. Gazarian, T.A. Chubar, E.A. Mareeva et al. // Phytochemistry. – 1999. – V. 51. – P. 175–186.
21. Рогожин, В.В. Влияние экзогенных этанола и ацетальдегида на жизнеспособность семян / В.В. Рогожин, П.С. Егорова // Этанол и его метаболизм в высших организмах: сб. науч. тр. – Якутск: Из-во ЯНЦ СО РАН, 1991. – С. 90–99.

Поступила в редакцию 16 июня 2009 г.

## KINETICS OF OXIDASE OXIDATION OF ASCORBIC ACID BY HORSERSDISH PEROXIDASE

It is studied stationary kinetics reactions oxidations of an ascorbic acid, catalyzed by horseradish peroxidase. It is shown, that the ascorbic acid is slowly oxidized substratum peroxidase, with low constants of linkage of substrata of initiating concentration. In an interval pH 3,5–8,0 sizes  $k_{cat}$  and  $K_m$  are certain. In high concentration (80–240  $\mu\text{M}$ ) the ascorbic acid activates enzyme at all studied pH. The mechanism of action peroxidase in reactions oxidations of an ascorbic acid is offered.

*Keywords: horseradish peroxidase, ascorbic acid, antioxidant, enzyme.*

**Rogozhin Vasily Vasilievich** – Dr. Sc. (Biology), Professor, Yakutsk State Agricultural Academy, Yakutsk.

**Рогожин Василий Васильевич** – доктор биологических наук, профессор, Якутская государственная сельскохозяйственная академия, г. Якутск.

**Peretolchin Denis Valerievich** – Postgraduate Student, Yakutsk State Agricultural Academy, Yakutsk.

**Перетолчин Денис Валерьевич** – аспирант, Якутская государственная сельскохозяйственная академия, г. Якутск.

E-mail: vrogozhin@mail.ru

## ФОРМИРОВАНИЕ ОКСИГИДРАТОВ ИТТРИЯ И ЦИРКОНИЯ В ПРИСУТСТВИИ НЕИОНОГЕННОГО ПАВ

*В.В. Авдин, Т.В. Сафонова, А.А. Аксёнова, А.А. Лымарь*

Исследовано влияние широко распространенного неионогенного смачивателя ОП-10 (октилфениловый эфир декаэтиленгликоля) на физико-химические свойства оксигидратов двух разных по основности металлов – циркония и иттрия. Изучены сорбционные свойства, термолит и морфология поверхности образцов, полученных без ПАВ и при концентрациях ОП-10 в маточном растворе, при которых ПАВ образует молекулярные растворы, сферические и цилиндрические мицеллы. Оксигидрат циркония в присутствии ОП-10 в маточном растворе формирует сфероидальные наночастицы, максимальная доля которых наблюдается при концентрации ОП-10, соответствующей образованию сферических мицелл. Оксигидрат иттрия формирует палочкообразные наночастицы, при концентрации ОП-10 в маточном растворе, соответствующей формированию цилиндрических мицелл. Оксигидраты циркония и иттрия, полученные при оптимальной концентрации ОП-10, имеют на порядок более высокие сорбционные свойства, чем образцы, синтезированные без ПАВ.

*Ключевые слова:* оксигидраты иттрия, цирконогели, влияние ПАВ, термолит, сорбционные свойства, наночастицы.

### Введение

Гидролиз солей металлов в водных растворах ПАВ, позволяющий получать нанодисперсные оксиды кремнезема, алюминия, титана и других неорганических веществ, исследуется рядом авторских коллективов [1, 2]. Тем не менее закономерности формирования оксигидратных материалов в присутствии ПАВ изучены недостаточно. Введение ПАВ в реакционную систему, в которой происходит гидролиз соли переходного металла, может влиять на структурообразование по-разному: ПАВ может адсорбироваться на поверхности мицелл оксигидрата металла, создавая адсорбционно-сольватный барьер, препятствующий коагуляции или золевые частицы оксигидрата металла могут адсорбироваться на поверхности мицелл, образованных молекулами ПАВ. Не исключены другие варианты. Путь формирования геля зависит от типа структур, образуемых ПАВ, его природы, значения гидрофильно-липофильного баланса, концентраций ПАВ и золя, pH начала осаждения ( $pH_{oc}$ ) оксигидрата металла, pH маточного раствора, температуры и других факторов.

В работе исследовано влияние широко распространенного неионогенного смачивателя ОП-10 (октилфениловый эфир декаэтиленгликоля) на физико-химические свойства оксигидратных гелей, сформированных из оксигидратов двух разных по основности металлов – циркония и иттрия.

### Экспериментальная часть

$pH_{oc}$  оксигидратов циркония и иттрия по данным [3] и собственным измерениям находится в интервале 2,5–3 и 6,5–7 соответственно. Неионогенный тип ПАВ выбрали для снижения взаимодействия молекул ПАВ с золевыми частицами оксигидратов металла. Содержание ОП-10 в маточном растворе составляло (в массовых процентах): 0 % (без ПАВ), 0,01, 0,10, и 1,00 %. По данным работы [4] при указанных концентрациях наблюдаются молекулярные растворы, сферические мицеллы, цилиндрические мицеллы. Для предотвращения изменения концентрации ПАВ в процессе синтеза ОП-10 вводили как в растворы солей металла (нитрата иттрия или оксихлорида циркония), которые имели концентрацию 0,1 моль/л, так и в раствор аммиака (0,1 моль/л). Гели получали при pH 9 быстрым гидролизом (время смешения реагентов – около 0,5 ч) с последующей 8-кратной отмывкой водой до отрицательной реакции на противоионы исходных солей и аммония, что проверяли по стандартным методикам [5]. Образцы сушили в эксикаторе над плавленным хлоридом кальция до прекращения изменения массы (около 2 мес.).

Исследовали сорбционные свойства, термолиз и морфологию поверхности. Морфологию поверхности определяли на сканирующем электронном микроскопе «Jeol» JSM-6460 LV.

Сорбционные свойства изучали стандартным методом изомолярных серий. В качестве сорбата использовали нитрат иттрия, в который добавляли нитрат калия для постоянства ионной силы. Концентрации растворов нитрата иттрия определяли трилометрическим способом с ксиленоловым оранжевым в качестве индикатора.

Сорбционная активность оксигидратных гелей определяется не только наличием, но и доступностью сорбционных центров – концевых ОН-групп, что в свою очередь связано с размером частиц и их строением. Строение оксигидратной матрицы определяется распределением связанной воды по типам. В частности, это адсорбированная или неконституционная вода, вода, образующаяся при деструкции двух концевых ОН-групп, мостиковых ОН-групп, кроме того вода, координационно связанная с двумя атомами металла – так называемая вода мостиковых аква-групп. Для исследования распределения связанной воды по типам в оксигидратах иттрия и циркония использовали синхронный термический анализ – термогравиметрию (ТГ) и дифференциальный термический анализ (ДТА).

Термолитические кривые получали на синхронном термическом анализаторе «MoM» Paulik-Paulik-Erdey 3434-C. Скорость нагрева составляла 10 °С/мин, атмосфера – собственные пары, интервал температур – от комнатной до 900 °С. Для каждого образца получали не менее 4 термограмм. Кривые ТГ и ДТА нормировали на массу навески 75 мг и усредняли.

Вода отщепляется с затратами энергии и на кривой ДТА, показывающей разность температур между образцом и эталоном, наблюдается эндоэффект. На кривой ТГ в этом месте наблюдается ступенька. Если разные типы воды отщепляются при близких температурах, эндоэффекты сливаются и на кривой ДТА появляются удвоения, плечи и т.д. Для разделения эффектов изменяют скорость проведения термолиза и применяют аппроксимацию кривой ДТА различными функциями. Первое упоминание, обнаруженное нами в литературных источниках, приведено в работе [6], где описана аппроксимация кривых ДТА кривыми Гаусса. Данный подход не позволяет создать полноценную физическую модель, поэтому не является общепризнанным, но, тем не менее, даёт неплохие результаты по разделению эффектов. В работе [7] также применена аппроксимация кривых ДТА (ДСК) гауссианами для анализа гидроксидных материалов.

В упомянутых работах аппроксимирована лишь кривая ДТА. Термогравиметрическая кривая для разделения эффектов не обрабатывалась. Связано это с тем, что она обычно сильно зашумлена. Для борьбы с зашумлением в данной работе использовали максимальную навеску (около 70 мг) и усредняли результаты нескольких съёмов (после соответствующей нормировки на массу навески). Кривую ТГ дифференцировали и полученную кривую ДТГ также аппроксимировали гауссианами. Эффекты на ДТГ ставили в соответствие эффектам на ДТА.

Аппроксимация только кривых ДТА даёт несколько равноправных вариантов (с одинаковым корреляционным отношением расчётной и экспериментальной кривой), в которых температуры вершин эффектов значительно отличаются. Аппроксимация и ДТА, и ДТГ позволяет выбрать из полученных наборов параметров (положения вершин  $T_i$ , значения полуширины  $\Delta T$  и площади кривых Гаусса) те варианты, где температуры вершин эффектов наиболее близки.

Термолиз оксигидрата и иттрия, и циркония протекает до 800 °С. Максимальное количество типов связанной воды в обоих видах гелей одинаково – 4. Сопоставление с результатами ИК- и ЯМР-спектроскопии [8] позволяет утверждать, что первый тип соответствует адсорбированной воде, второй – аква-связям, третий – концевым, а четвёртый – мостиковым ОН-группам. Сушка образцов над расплавленным хлоридом кальция позволяет избавиться от адсорбированной влаги. Однако профиль кривых ДТА и ДТГ остаётся сложным: эффекты уширены, имеют плечи и удвоения. Сложность профиля данных кривых является следствием наличия в образце нескольких областей с разной структурной организацией. Как показано ранее [8, 9], это могут быть стабильная и нестабильная области. Создание особых условий получения позволяет подавить развитие одной из областей. Введение различных добавок в маточный раствор, изменение pH осаждения, скорости гидролиза, концентраций реагентов в широких пределах, смещают температуры максимумов дегидратации незначительно, но существенно изменяют соотношение между количествами различных типов связанной воды, что можно определить с помощью синхронного термического анализа с последующей аппроксимацией.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 показаны изотермы сорбции оксигидратов иттрия и циркония, полученных при разном содержании ПАВ в маточном растворе. При концентрации ПАВ в маточном растворе 0,1 % для оксигидратов циркония и 1 % для оксигидратов иттрия формируются гели, которые после сушки и грануляции проявляют сорбционные свойства на порядок более высокие, чем сорбционные свойства образцов, полученных без ПАВ.

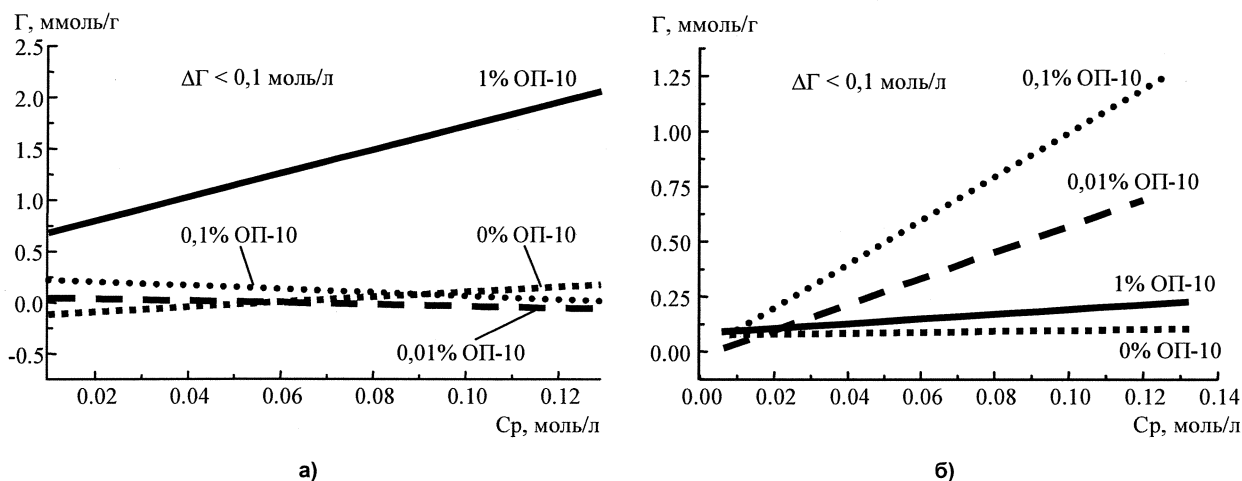


Рис. 1. Изотермы сорбции ионов иттрия на образцах оксигидратов иттрия (а) и циркония (б), полученных с разным содержанием ПАВ в маточном растворе

Введение ПАВ в маточный раствор для всех исследованных концентраций повышает сорбционные свойства оксигидрата циркония. Для оксигидрата иттрия введение небольшого количества ПАВ снижает сорбцию. Это снижение наблюдается вплоть до концентрации ПАВ, при которой образуются цилиндрические мицеллы. Следовательно, механизм влияния ПАВ на формирование оксигидратов циркония и иттрия разный.

На рис. 2 и 3 приведены характерные термограммы, а в таблице представлены результаты аппроксимации кривых ДТА и ДТГ наиболее и наименее сорбирующего оксигидратов иттрия и циркония. Характерной особенностью является упрощение профиля кривых ДТА и ДТГ образцов, имеющих максимальные сорбционные свойства. В наибольшей степени это заметно на образцах оксигидрата циркония, так как в оксигидрате иттрия, полученном в присутствии ПАВ, часть воды отщепляется одновременно со сгоранием ОП-10 (250–350 °С), что установлено ранее по данным масс- и ИК-спектроскопии продуктов термолитиза [8].

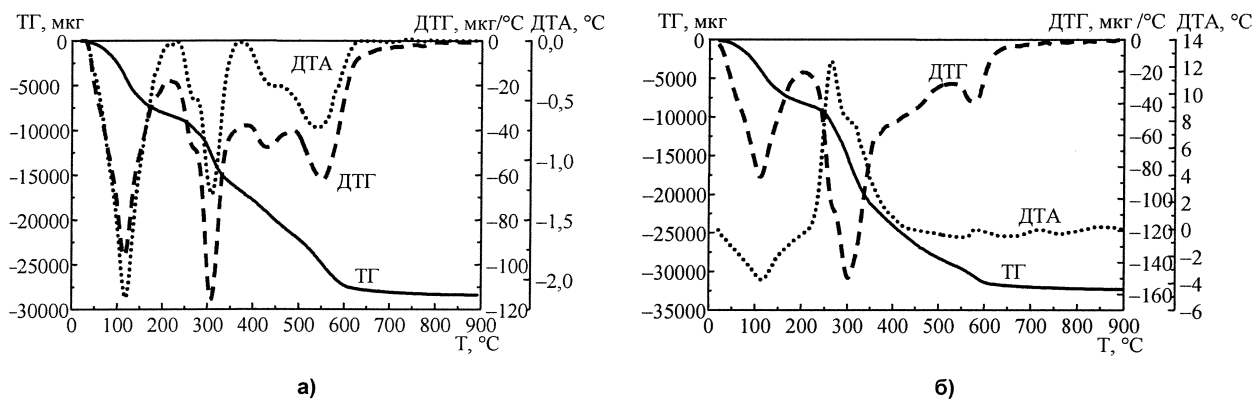


Рис. 2. Термограммы оксигидратов иттрия с максимальной (а, получены без ПАВ) и минимальной (б, получены с 1 % концентрацией ПАВ в маточном растворе) сорбционной способностью

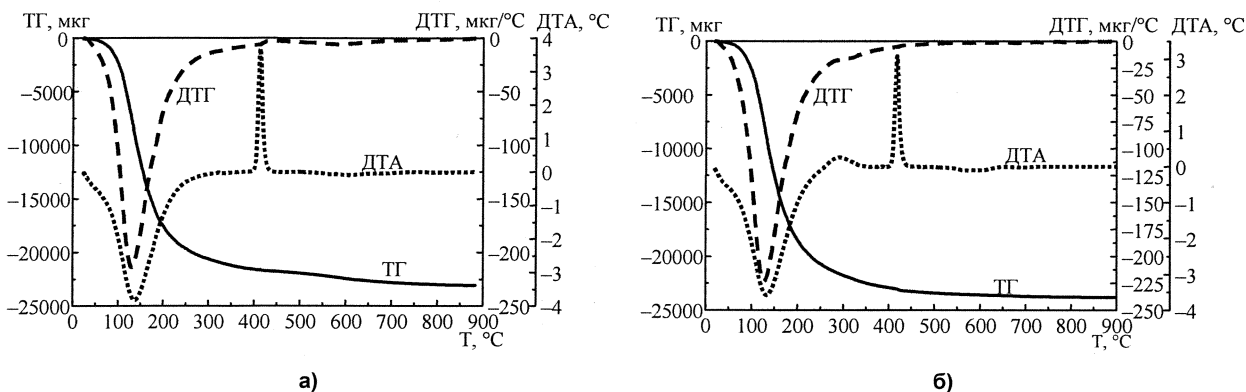


Рис. 3. Термограммы оксигидратов циркония с максимальной (а, получены без ПАВ) и минимальной (б, получены с 0,1 % концентрацией ПАВ в маточном растворе) сорбционной способностью

Таблица

Кривая	Параметры	Значения параметров аппроксимации													
		оксигидрат иттрия, полученный без ПАВ							оксигидрат циркония, полученный без ПАВ						
DTA	$T_p, ^\circ\text{C}$	117,3	119,5	263,7	308,8	445,8	539,7	136,9	144,1	284,4	411,4	414,7	415,7	611,4	
	$S, ^\circ\text{C}^2$	-146,9	-11,5	-11,6	-58,9	-29,8	-70,8	-84,1	-300,0	-4,8	25,6	12,1	3,9	-11,9	
	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	35,0	9,4	11,1	18,3	32,9	37,5	22,9	50,2	30,7	3,6	6,1	10,8	55,8	
DTG	$T_p, ^\circ\text{C}$	115,7	116,8	285,1	309,3	439,0	556,2	127,1	146,5	250,4	-	-	-	580,4	
	$S, \text{мкг}$	-0,7	-7,3	-3,7	-2,1	-11,6	-2,8	-5,0	-12,9	-3,7	-	-	-	-1,5	
	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	9,6	40,7	41,1	13,0	105,0	28,5	20,5	43,2	80,8	-	-	-	120,6	
		оксигидрат иттрия, полученный с 1% ПАВ							оксигидрат циркония, полученный с 0,1% ПАВ						
DTA	$T_p, ^\circ\text{C}$	112,2	-	262,4	305,9	526,0	663,4	109,3	138,2	197,6	294,8	417	419,8	419,9	
	$S, ^\circ\text{C}^2$	-36,7	-	28,3	75,9	-4,0	-7,0	-124,5	-196,9	-39,9	13,5	9,1	3,5	23,3	
	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	43,1	-	13,6	38,7	30,9	66,2	51,4	29,3	27,5	20,2	3,2	2,0	6,1	
DTG	$T_p, ^\circ\text{C}$	108,5	-	260,8	302,6	377,9	576,4	125,6	144,4	244,5	-	-	-	-	
	$S, \text{мкг}$	-7,1	-	-0,8	-7,2	-15,6	-1,4	-5,3	-12,8	-5,2	-	-	-	-	
	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	37,7	-	9,8	26,9	118,1	21,6	20,7	42,9	97,2	-	-	-	-	

$T_p$  – вершина,  $S$  – площадь,  $\Delta T$  – полуширина кривой Гаусса, курсивом выделены экзоэффекты.

Доли различных типов связанной воды в образцах, имеющих высокие и низкие сорбционные способности, примерно одинаковы. Сорбционная способность оксигидратов циркония хорошо коррелирует с площадями под гауссианами, аппроксимирующими на кривых ДТА и ДТГ высокотемпературные эндоэффекты (200 °С и выше), то есть с количеством и энергией, требующейся для отщепления химически связанной воды – концевых и мостиковых ОН-групп: чем больше такой воды и чем выше энергозатраты на её дегидратацию, тем выше сорбционные свойства. Доля концевых и мостиковых ОН-групп и энергозатраты на их дегидратацию выше в упорядоченных областях оксигидратов [8, 9], следовательно, воздействие ПАВ, приводящее к повышению сорбционных свойств, увеличивает долю упорядоченных областей оксигидратных гелей.

Исследование образцов на сканирующем электронном микроскопе показало, что в образцах цирконогелей присутствуют сфероидальные частицы диаметром менее 100 нм (рис. 4). Наибольшее их количество наблюдается в гелях, полученных при 0,1 % концентрации ОП-10 в маточном растворе. Эти же образцы имеют максимальные сорбционные свойства. В меньшем количестве сфероидальные частицы обнаружены и в цирконогелях, полученных при других концентрациях ОП-10 в маточном растворе. В образцах оксигидрата иттрия присутствуют палочкообразные частицы диаметром около 30 и длиной 150...250 нм. Такие частицы обнаружены только в образцах, имеющих максимальные сорбционные свойства, полученных при 1 % концентрации ОП-10 в маточном растворе. Размер данных образований позволяет предположить, что при формировании цирконогелей, вероятно, происходит адсорбция как молекул, так и мицелл ОП-10 на частицах золь оксигидрата циркония. Это замедляет их рост и приводит к образованию высокодисперсного геля, состоящего из сфероидальных частиц. По данным, представленным в работе [4], ОП-10 в молекулярном виде сорбируется на цирконогеле значительно лучше, чем в виде мицелл. Од-

нако сорбированные мицеллы создают большой адсорбционно-сольватный барьер, препятствующий росту золевых частиц. Цилиндрические мицеллы сравнимы по размерам с золевыми частицами оксигидрата циркония, поэтому их сорбция и замедление роста данных частиц незначительны.

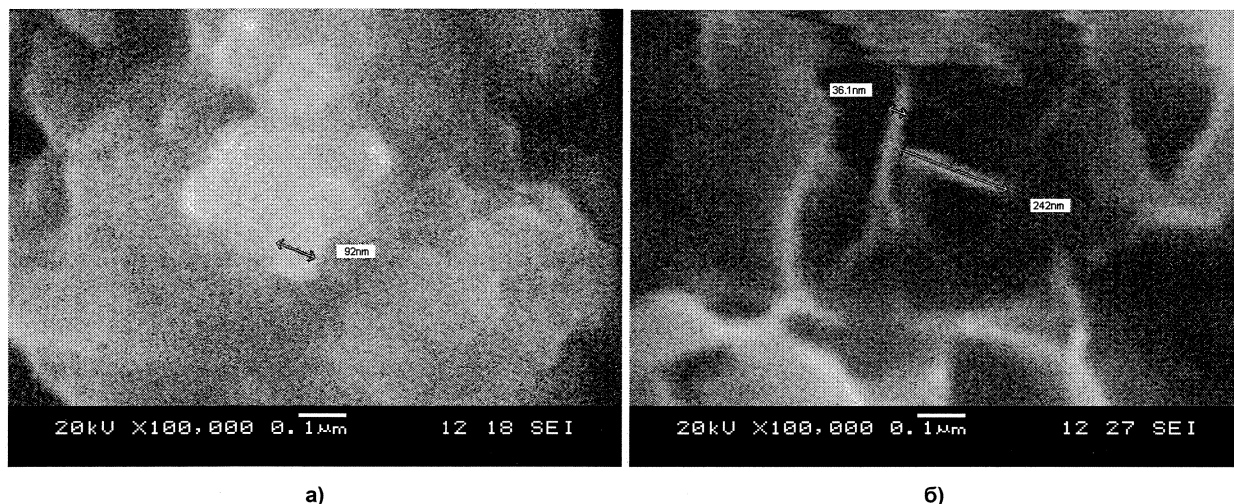


Рис. 4. Электронные микрофотографии максимально сорбирующих оксигидрата циркония (а) и оксигидрата иттрия (б)

При формировании оксигидратов иттрия, вероятно, золевые частицы оксигидрата иттрия адсорбируются и растут на поверхности цилиндрических мицелл ОП-10. При последующем созревании образуются палочкообразные частицы, упорядоченность которых выше, чем структур, сформированных не на поверхности мицелл ПАВ.

Таким образом, ПАВ позволяет регулировать рост золевых частиц оксигидратов и иттрия, и циркония, что позволяет формировать упорядоченные области гелей и значительно повышать их сорбционные свойства.

### Выводы

Введение неионогенного ПАВ ОП-10 в маточный раствор при синтезе оксигидратных гелей создаёт условия для получения высокодисперсной системы, состоящей из наноразмерных частиц. Оксигидрат циркония формирует сфероидальные частицы. Максимальная доля таких частиц и наибольшие сорбционные свойства наблюдаются у цирконогелей, полученных при введении ОП-10 в маточный раствор в концентрации, соответствующей образованию сферических мицелл. Оксигидрат иттрия формирует палочкообразные наночастицы, при концентрации ОП-10 в маточном растворе, соответствующей формированию цилиндрических мицелл. Оксигидраты циркония и иттрия, полученные при оптимальной концентрации ОП-10 в маточном растворе, имеют на порядок более высокие сорбционные свойства, чем образцы, синтезированные без ПАВ.

Работа выполнена при поддержке РФФИ и Правительства Челябинской области (проект № 07-03-96056-р\_урал\_a).

### Литература

1. Dehong C., Zheng L., Ying W. et al. // *Journal of Materials Chemistry*, 2006. – V. 16. – P. 1511–1519.
2. Осипова В.В., Селиванова Н.М., Дановский Д.Е., Галяметдинов Ю.Г. // *Вестн. Казанского гос. техн. ун-та*, 2007. – № 5. – С. 30–35.
3. Чалый, В.П. *Гидроокиси металлов* / В.П. Чалый. – Киев: Наукова думка, 1972. – 160 с.
4. Пушкарёв, В.В. *Физико-химические особенности очистки сточных вод от поверхностно-активных веществ* / В.В. Пушкарёв, Д.А. Трофимов. – М.: Химия, 1975. – 144 с.
5. Лурье, Ю.Ю. *Химический анализ производственных сточных вод* / Ю.Ю. Лурье, А.И. Рыбникова. – М.: Химия, 1974. – 336 с.

6. Van Reeuwijk, L.P. The thermal dehydration of natural zeolites / L.P. Van Reeuwijk. – Wageningen: H. Weenman & Zonen B.V., 1974. – 320 p.

7. Leitão, M.L.P. Study of polymorphism from DSC melting curves / M.L.P. Leitão, J. Canotilho, M.S.C. Cruz et al. // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2002. – V. 68. – P. 397–412.

8. Влияние скорости гидролиза на структуру и свойства оксигидратов циркония / В.В. Авдин, Е.А. Никитин, А.А. Лымарь, А.В. Батист // Журнал структурной химии, 2009. – Т. 50, № 4. – С. 816–823.

9. Особенности структурообразования оксигидратов тяжёлых металлов при малых скоростях формирования гелей / В.В. Авдин, А.А. Лымарь, А.В. Батист и др. // Журнал структурной химии, 2007. – Т. 48, № 4. – С. 796–801.

Поступила в редакцию 25 января 2010 г.

## FORMATION OF YTTRIUM AND ZIRCONIUM OXYHIDRATES WITH NONIONIC SURFACANT PRESENCE

The effect of widespread nonionic penetrating agent OP-10 (octyl phenyl ether of decylenglycol) on physicochemical properties of oxyhydrates of two metals varying in basicity, zirconium and yttrium, has been investigated. Sorption properties, thermolysis and surface morphology of the samples, obtained without surfactant agent and with OP-10 at such concentrations in mother solution that make the surfactant form molecular solutions, spherical and cylindrical micelles, have been studied. Zirconium oxyhydrate prepared with OP-10 present in mother solution forms spheroidal nanoparticles, maximum quantity of which is observed at OP concentration corresponding to that of the spherical micelle formation. Yttrium oxyhydrate forms rod-like nanoparticles at OP-10 concentration in mother solution corresponding to that of the cylindrical micelle formation. Zirconium and yttrium oxyhydrates obtained at optimal OP-10 concentration have higher sorption properties by an order of magnitude than the samples synthesized without a surfactant.

*Keywords:* yttrium oxyhydrates, zirconium gels, surfactant, thermolysis, sorption properties, nanoparticles.

**Avdin Vyacheslav Victorovich** – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Ecology and Nature Management Subdepartment, South Ural State University.

**Авдин Вячеслав Викторович** – доктор химических наук, профессор, кафедра «Экология и природопользование», Южно-Уральский государственный университет.

E-mail: avdin@susu.ru

**Safonova Tatyana Vasilievna** – Postgraduate Student, Ecology and Nature Management Subdepartment, South Ural State University.

**Сафонова Татьяна Васильевна** – аспирант, кафедра «Экология и природопользование», Южно-Уральский государственный университет.

**Aksyonova Anna Alekseevna** – Postgraduate Student, Ecology and Nature Management Subdepartment, South Ural State University.

**Аксёнова Анна Алексеевна** – аспирант, кафедра «Экология и природопользование», Южно-Уральский государственный университет.

**Lymar Andrey Anatolievich** – PhD (Chemistry), Associate Professor, Ecology and Nature Management Subdepartment, South Ural State University.

**Лымарь Андрей Анатольевич** – кандидат химических наук, доцент, кафедра «Экология и природопользование», Южно-Уральский государственный университет.

E-mail: andrelymar@susu.ru

## МОДЕЛИРОВАНИЕ СОРБЦИИ ИОНОВ НЕКОТОРЫХ ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ФРАГМЕНТАХ ОКСИГИДРАТА ЦИРКОНИЯ

А.А. Лымарь, Е.А. Никитин

Экспериментальными и компьютерными методами изучали сорбционные свойства оксигидрата циркония. Компьютерное моделирование производилось с использованием метода Монте-Карло и последующей оптимизацией *ab initio*. При этом моделировались сорбционные комплексы фрагментов оксигидрата циркония с ионами  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ . В рассчитанных комплексах определялись порядки связей по Малликену. Экспериментально сорбционную ёмкость определяли на гелях, полученных медленным гидролизом раствора оксихлорида циркония. Значения сорбции сопоставляли с суммой порядков связи сорбируемого металла и сорбционными центрами геля. Установлено, что данные величины находятся в линейной зависимости. Таким образом, порядок связи можно использовать для определения сорбции металлов на гелях оксигидрата циркония.

*Ключевые слова:* оксигидратные гели, компьютерное моделирование, порядок связи, сорбция.

### Введение

Гели оксигидрата циркония нашли широкое применение для доочистки сточных вод от тяжелых металлов, а главное – в качестве материалов, используемых для сорбции радиоактивных элементов. На большинстве АЭС России и стран бывшего СССР до сих пор используется сорбент марки «Термоксид-3», созданный на основе цирконогеля, производимый в г. Березники Пермского края.

Разработка сорбционных материалов, способных работать при повышенных уровнях радиации, в данный момент актуальна для Челябинской области, как в связи с прошлыми радиационными катастрофами на ПО «Маяк», так и в связи со строительством Южно-Уральской АЭС. В то же время, создание технологии получения новых сорбентов невозможно без развития теоретических представлений о сорбционных процессах.

### Экспериментальная часть

Методы компьютерной химии позволяют прогнозировать характеристики химических соединений с затратой лишь машинного времени. Однако для этого необходимо решить регрессионную задачу «структура-свойство». Поиск количественных соотношений «структура-свойство» основан на применении методов математической статистики для построения моделей, позволяющих по описанию структур химических соединений предсказывать их свойства.

Сорбционные свойства оксигидратов циркония изучали экспериментально и методами компьютерного моделирования. Компьютерное моделирование сорбционных комплексов производили при помощи комбинированной методологии с использованием метода Монте-Карло и последующей оптимизацией геометрии *ab initio* UHF 3-21G [1, 2]. Моделирование сорбции проводили на частицах  $[\text{ZrO}(\text{OH})_2]_n$ ,  $n = 3-10$ . В качестве сорбируемых частиц были выбраны ионы:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ . В рассчитанных комплексах определяли порядки связей по Малликену, заряды на атомах сорбируемого металла по Малликену и теплоты реакции сорбции.

Экспериментально сорбционную ёмкость определяли на оксигидратах циркония, которые получали медленным осаждением раствором аммиака из раствора оксихлорида циркония по методике, изложенной в работе [3]. Сорбцию изучали стандартным методом изомолярных серий [4] в статических условиях.



### Результаты и их обсуждение

Считается, что сорбционными центрами в оксигидратных гелях являются концевые ОН-группы [4]. Однако можно утверждать лишь о наиболее вероятном взаимодействии сорбируемого иона и концевой ОН-группы. Теоретически возможно взаимодействие иона с любым участком геля. При этом в качестве сорбционных центров могут выступать как концевые ОН-группы, так и мостиковые ол- и оксо-связи.

При сорбции двухзарядного иона необязательно образование двух одинарных связей, поскольку электроны не имеют строгой локализованности в пространстве. В большинстве случаев может образовываться несколько связей с порядками менее единицы. Следовательно, важную роль должен играть размер иона, так как слишком маленький или слишком большой ионы будут либо образовывать меньше связей, либо искажать структуру матрицы геля. И то и другое приведёт к уменьшению теплоты реакции и, скорее всего, к уменьшению сорбционной способности.

Рассмотрим взаимодействие иона кальция  $\text{Ca}^{2+}$  с фрагментами оксигидрата циркония  $[\text{ZrO}(\text{OH})_2]_n$ ,  $n = 3-10$  (рис. 1). Связями, порядок которых менее 0,050, будем пренебрегать ввиду малости их вклада.

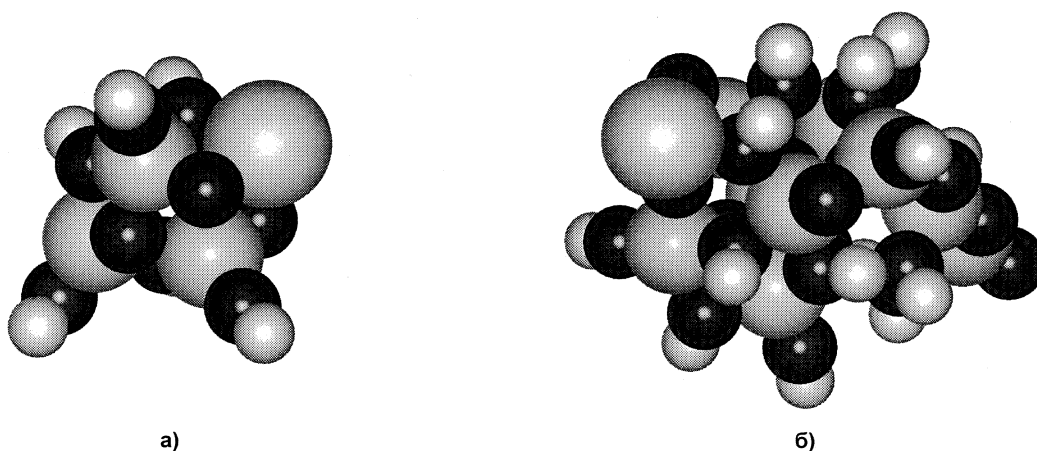
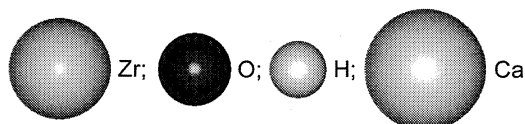


Рис. 1. Сорбционные комплексы тримера (а) и нонамера (б) оксигидрата циркония с ионом кальция:



Тример оксигидрата циркония  $[\text{ZrO}(\text{OH})_2]_3$  образует с ионом кальция три связи. Две связи – через атомы кислорода с порядками 0,169 и 0,077 и одну связь – через концевую ОН-группу порядка 0,095. Распределение порядков связей по типам сорбционных центров для различных степеней полимеризации приведено в табл. 1. В табл. 2 приведены параметры сорбционных комплексов.

Таблица 1

Распределение порядков связей иона кальция  $\text{Ca}^{2+}$  и оксигидрата циркония по типам сорбционных центров для различных степеней полимеризации  $n$

Сорбционные центры	Степени полимеризации (n) сорбционных комплексов $\{[\text{ZrO}(\text{OH})_2]_n \cdot \text{Ca}\}^{2+}$							
	3	4	5	6	7	8	9	10
	Порядки связей							
Концевые ОН-группы	0,095	0,100	0,102 0,089 0,094	–	0,130 0,086	0,129	–	0,099 0,063 0,129
Мостиковые ОН-группы	–	0,071	0,053	0,101 0,089	0,057	0,078 0,063	0,090	0,065
Оксо-связи	0,169 0,077	0,099 0,062	–	0,119	0,090	0,138	0,115 0,182	–

Параметры сорбционных комплексов оксигидрата циркония с ионом кальция

n	Концевые ОН-группы	Мостиковые ОН-группы	Оксо-связи	Сумма порядков связей	Заряд иона кальция	ΔН, кДж/моль
3	0,095	–	0,246	0,341	1,789	–761,9
4	0,100	0,071	0,161	0,332	1,793	–744,1
5	0,285	0,053	–	0,338	1,771	–689,8
6	–	0,190	0,119	0,309	1,784	–637,7
7	0,216	0,057	0,090	0,363	1,758	–836,6
8	0,129	0,141	0,138	0,408	1,749	–911,1
9	–	0,090	0,297	0,387	1,752	–729,8
10	0,291	0,065	–	0,356	1,752	–919,0

n – степень полимеризации фрагмента оксигидрата циркония  $[ZrO(OH)_2]_n$ ; концевые ОН-группы – сумма порядков связей иона кальция с концевыми ОН-группами; мостиковые ОН-группы – сумма порядков связей иона кальция с мостиковыми ОН-группами; оксо-связи – сумма порядков связей иона кальция с оксо-связями; сумма порядков связей – сумма всех видов порядков связей иона кальция с гелем; заряд иона кальция – заряд на атоме кальция; ΔН – теплота реакции сорбции.

Ион кальция имеет достаточно большой радиус, поэтому образует связи сразу со всеми сорбционными центрами, находящимися рядом с ним. Вероятности взаимодействия с сорбционными центрами различных видов практически одинаковы. Однако порядки связей иона кальция с сорбционными центрами оксигидрата циркония имеют невысокие значения.

Рассмотрим взаимодействие иона марганца  $Mn^{2+}$  с фрагментами оксигидрата циркония (рис. 2). Распределение порядков связей иона марганца и оксигидрата циркония по типам сорбционных центров для различных степеней полимеризации приведено в табл. 3. В табл. 4 приведены параметры сорбционных комплексов.

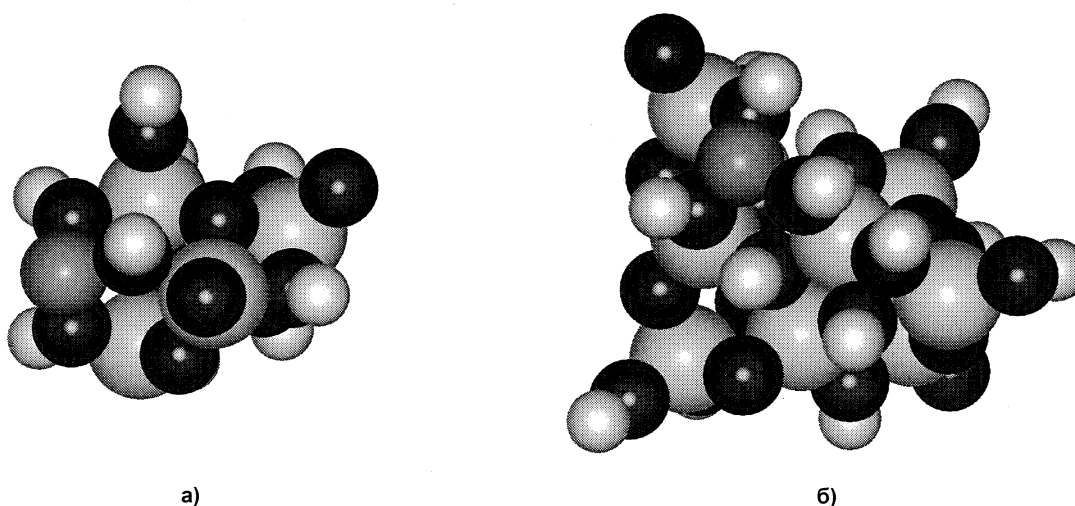


Рис. 2. Сорбционные комплексы пентамера (а) и нонамера (б) оксигидрата циркония с ионом марганца:

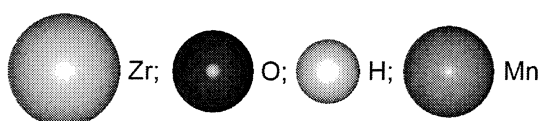


Таблица 3

Распределение порядков связей иона кальция  $Mn^{2+}$  и оксигидрата циркония по типам сорбционных центров для различных степеней полимеризации  $n$

Сорбционные центры	Степени полимеризации ( $n$ ) сорбционных комплексов $\{[ZrO(OH)_2]_n \cdot Mn\}^{2+}$							
	3	4	5	6	7	8	9	10
	Порядки связей							
Концевые ОН-группы	0,315	0,498	0,398 0,323	–	–	0,263	0,399 0,387 0,305	0,331 0,271
Мостиковые ОН-группы	–	0,429	0,328	0,319 0,290 0,353	0,283 0,364	0,288 0,218	–	–
Оксо-связи	–	–	–	–	0,456	0,355	–	0,391

Таблица 4

Параметры сорбционных комплексов оксигидрата циркония с ионом марганца

$n$	Концевые ОН-группы	Мостиковые ОН-группы	Оксо-связи	Сумма порядков связей	Заряд иона марганца	$\Delta H$ , кДж/моль
3	0,315	–	–	0,315	0,799	–995,2
4	0,498	0,429	–	0,927	1,406	–946,3
5	0,721	0,328	–	1,049	1,391	–1113,3
6	–	0,962	–	0,962	1,376	–1052,2
7	–	0,647	0,456	1,103	1,322	–1070,3
8	0,263	0,506	0,355	1,124	1,337	–1370,7
9	1,091	–	–	1,091	1,357	–1245,2
10	0,602	–	0,391	0,993	1,368	–1144,9

Пояснения см. к табл. 2.

Как видно из табл. 3 и 4, ион марганца преимущественно образует связи с концевыми и мостиковыми ОН-группами.

Рассмотрим взаимодействие иона никеля  $Ni^{2+}$  с фрагментами оксигидрата циркония (рис. 3). Распределение порядков связей иона никеля и оксигидрата циркония по типам сорбционных центров для различных степеней полимеризации приведено в табл. 5. В табл. 6 приведены параметры сорбционных комплексов.

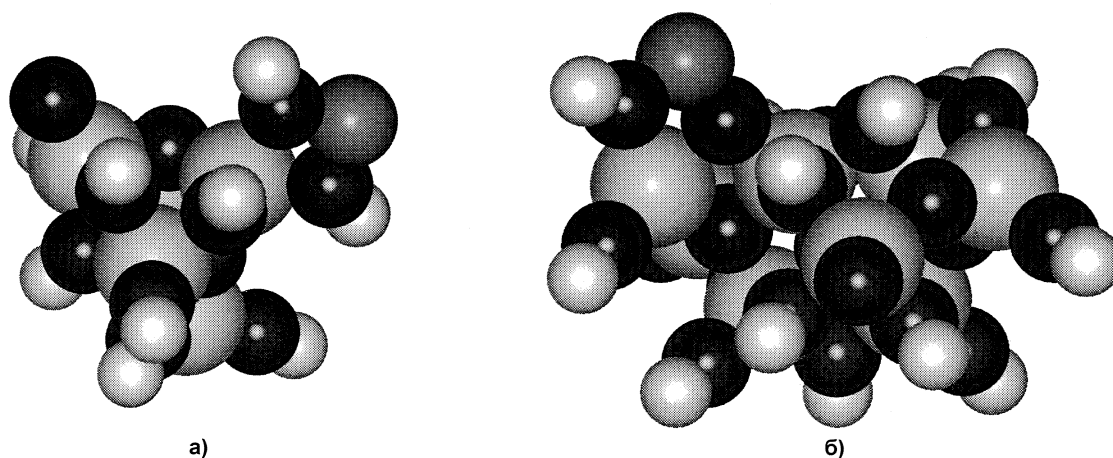
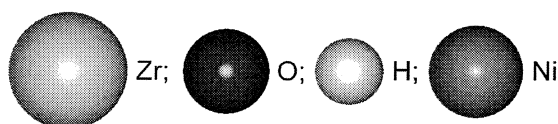


Рис. 3. Сорбционные комплексы пентамера (а) и октамера (б) оксигидрата циркония с ионом никеля:



Распределение порядков связей иона никеля Ni<sup>2+</sup> и оксигидрата циркония по типам сорбционных центров для различных степеней полимеризации n

Сорбционные центры	Степени полимеризации (n) сорбционных комплексов {[ZrO(OH) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> ·Ni} <sup>2+</sup>					
	3	4	5	8	9	10
	Порядки связей					
Концевые ОН-группы	0,398	0,398 0,689	0,531 0,498	0,466	0,442 0,336 0,241	0,299
Мостиковые ОН-группы	–	–	–	–	–	0,228 0,445
Оксо-связи	0,661	–	–	0,657	–	0,067

Параметры сорбционных комплексов оксигидрата циркония с ионом никеля

n	Концевые ОН-группы	Мостиковые ОН-группы	Оксо-связи	Сумма порядков связей	Заряд иона никеля	ΔН, кДж/моль
3	0,398	–	0,661	1,059	1,301	–1425,7
4	1,087	–	–	1,087	1,282	–1489,7
5	1,029	–	–	1,029	1,360	–1295,4
8	0,466	–	0,657	1,123	1,257	–1460,0
9	1,019	–	–	1,019	1,349	–1553,4
10	0,299	0,673	0,067	1,039	1,332	–1377,4

Пояснения см. к табл. 2.

В отличие от кальция и марганца большинство связей, образованных ионом никеля – это связи с концевыми ОН-группами. Вероятности образования связей с мостиковыми ОН-группами и с оксо-связями составляют 0,10 и 0,22.

Рассмотрим взаимодействие иона меди Cu<sup>2+</sup> с фрагментами оксигидрата циркония (рис. 4). Распределение порядков связей иона меди и оксигидрата циркония по типам сорбционных центров для различных степеней полимеризации приведено в табл. 7. В табл. 8 приведены параметры сорбционных комплексов.

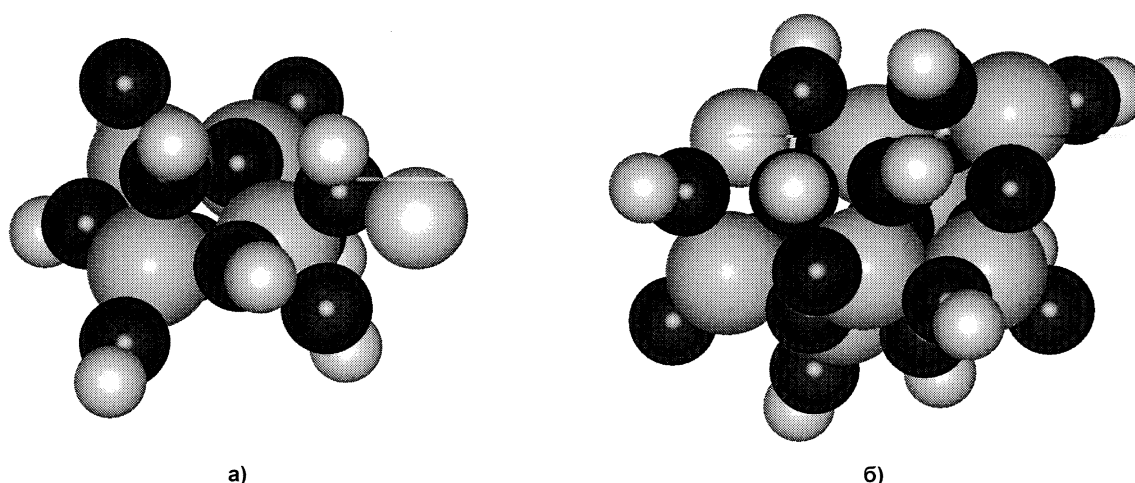


Рис. 4. Сорбционные комплексы тетрамера (а) и гептамера (б) оксигидрата циркония с ионом меди:

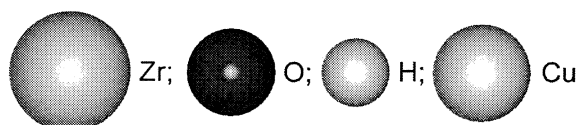


Таблица 7

Распределение порядков связей иона меди  $\text{Cu}^{2+}$  и оксигидрата циркония по типам сорбционных центров для различных степеней полимеризации  $n$

Сорбционные центры	Степени полимеризации ( $n$ ) сорбционных комплексов $\{[\text{ZrO}(\text{OH})_2]_n \cdot \text{Cu}\}^{2+}$					
	3	4	5	6	7	10
Концевые ОН-группы	0,138	0,253	0,281 0,249	0,170	0,251 0,311	0,340
Мостиковые ОН-группы	–	–	–	–	0,250	–
Оксо-связи	0,186	–	0,265	0,242	–	–

Таблица 8

Параметры сорбционных комплексов оксигидрата циркония с ионом меди

$n$	Концевые ОН-группы	Мостиковые ОН-группы	Оксо-связи	Сумма порядков связей	Заряд иона меди	$\Delta H$ , кДж/моль
3	0,138	0,186	–	0,324	0,823	–1307,2
4	0,253	–	–	0,253	0,843	–1236,5
5	0,530	–	0,265	0,795	1,462	–1233,3
6	0,170	–	0,242	0,412	0,749	–1349,9
7	0,562	0,250	–	0,812	1,477	–1253,0
10	0,340	–	–	0,340	0,796	–1509,0

Пояснения см. к табл. 2.

Ион меди, аналогично иону никеля, образует связи преимущественно с концевыми ОН-группами.

В реальном геле оксигидрата циркония могут присутствовать частицы с различными степенями полимеризации. Предположим, что вероятность образования всех частиц примерно одинакова, тогда сопоставление экспериментальных данных необходимо производить с усреднёнными по степеням полимеризации величинами.

Экспериментально определённые значения сорбции сопоставляли с суммой порядков связи сорбируемого иона и сорбционными центрами геля (рис. 5).

Все зависимости имеют линейный характер. При этом, если в качестве дескриптора рассматривать порядки связей с концевыми ОН-группами, то значения сорбции можно вычислить по уравнению (1) с коэффициентом корреляции 0,934. Для мостиковых ОН-групп по уравнению (2) с коэффициентом корреляции 0,906. Для оксосвязей по уравнению (3) с коэффициентом корреляции 0,932. Для общей суммы порядков связей по уравнению (4) с коэффициентом корреляции 0,897.

$$\Gamma = -0,19 + 2,31 \cdot \text{end}, \quad (1)$$

$$\Gamma = 0,11 + 1,93 \cdot \text{ol}, \quad (2)$$

$$\Gamma = -0,49 + 4,19 \cdot \text{охо}, \quad (3)$$

$$\Gamma = -0,24 + 1,55 \cdot \text{ВО}, \quad (4)$$

$$\Gamma = -1,26 - 0,002 \cdot \Delta H. \quad (5)$$

Таким образом, лучшим критерием из рассмотренных для определения величины сорбируемости ионов двухвалентных металлов является среднее по степеням полимеризации значение суммы порядков связей иона с концевыми ОН-группами оксигидрата циркония.

С повышением значения сорбционной ёмкости теплоты реакции сорбции возрастают по модулю (рис. 6).

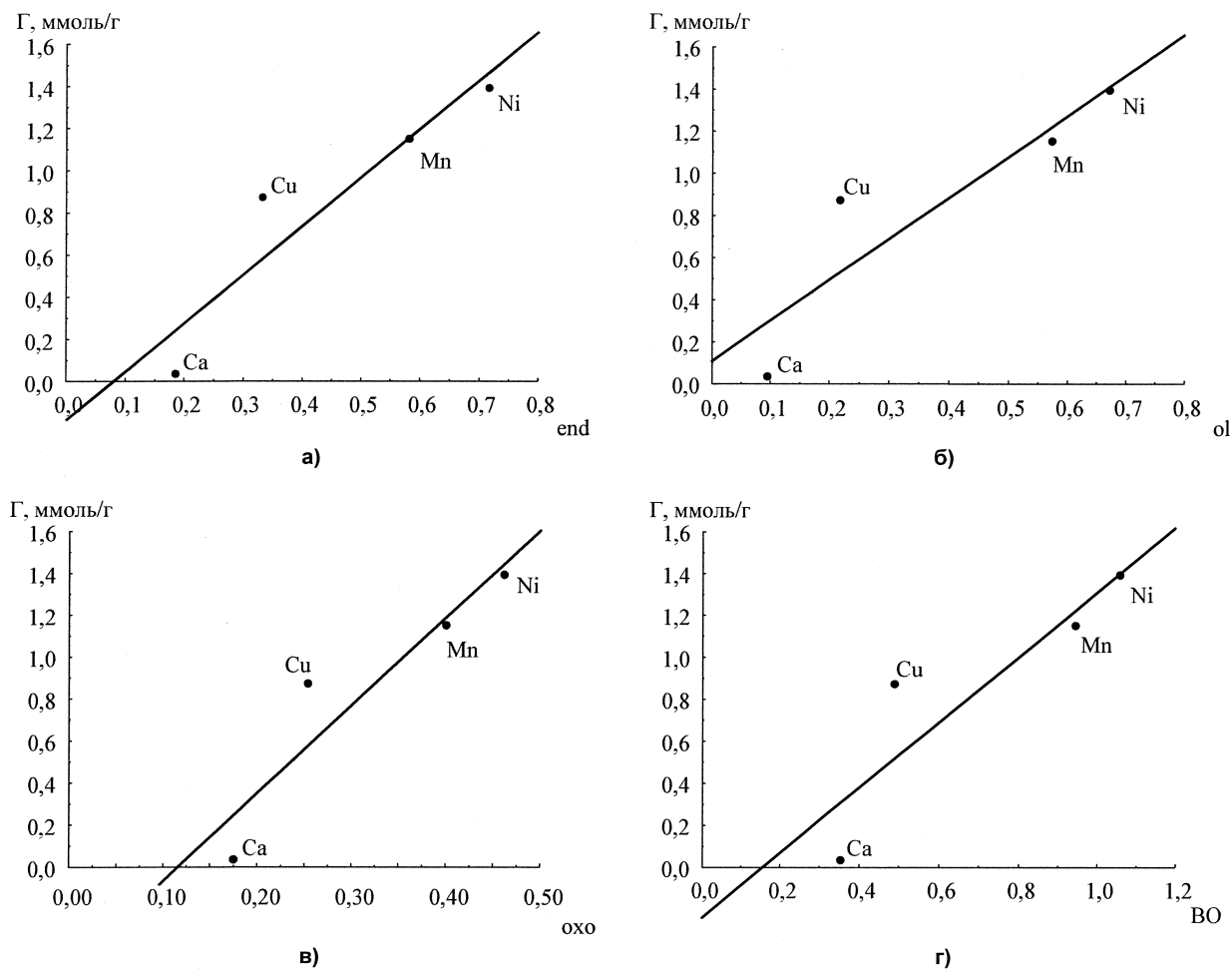


Рис. 5. Зависимость величины сорбции от суммы порядков связи сорбируемого иона с гелем:  $end$  – сумма порядков связей иона кальция с концевыми OH-группами;  $ol$  – сумма порядков связей иона кальция с мостиковыми OH-группами;  $охо$  – сумма порядков связей иона кальция с оксо-связями;  $BO$  – сумма порядков связей иона кальция с гелем; а) взаимодействие с концевыми OH-группами; б) взаимодействие с мостиковыми OH-группами; в) взаимодействие с оксо-связями; г) суммарный порядок связей

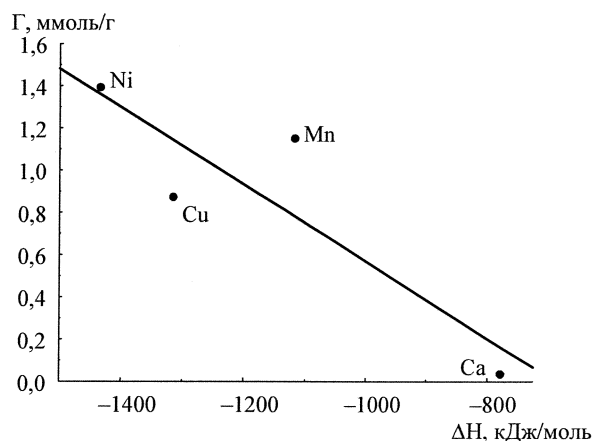


Рис. 6. Зависимость величины сорбции от теплоты реакции

Зависимость описывается уравнением (5) с коэффициентом корреляции 0,885.

### Заключение

Экспериментально определённая сорбционная способность оксигидратов циркония по отношению к ионам марганца, никеля, меди и кальция коррелирует с вычисленными при моделировании теплотой реакции сорбции и суммой порядков связей атома сорбируемого металла с ато-

мами, принадлежащими оксигидрату циркония. Порядок связи по Малликену и теплоты реакции сорбции можно использовать в качестве дескриптора для определения сорбируемости металлов на оксигидратных гелях.

### Литература

1. Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations / S. Huzinaga, J. Andzelm, M. Klobukowski et al. – Amsterdam: Elsevier, 1984. – 324 p.
2. Granovsky A.A. – <http://classic.chem.msu.su/gran/games/index.html>
3. Направления структурообразования оксигидратных гелей циркония и редкоземельных элементов / Ю.И. Сухарев, В.В. Авдин, А.А. Лымарь и др. // Журнал структурной химии. – 2006. – Т. 47, № 1. – С. 146–151.
4. Амфлетт, Ч. Неорганические иониты / Ч. Амфлетт. – М.: Мир, 1966. – 188 с.

Поступила в редакцию 24 февраля 2010 г.

## SORPTION MODELING FOR SOME DIVALENT METALS IONS ON ZIRCONIUM OXYHYDRATE FRAGMENTS

Sorption properties of zirconium oxyhydrate were studied by experimental and computer methods. Monte-Carlo method and following optimization ab initio were used for computer modeling. At that modeling was carried out for sorption complexes of zirconium oxyhydrate fragments with  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ions. Bond orders according to Mulliken in complexes were calculated. Experimentally sorptive capacity was determined for gels produced by slow hydrolysis of zirconium oxychloride solution. Sorption values correlated with the sum of sorbate and gel sorption centers bond orders. It was shown that linear relationship existed between given values. Therefore, the bond order may be used for determination of metal sorption by zirconium oxyhydrates gels.

*Keywords: oxyhydrate gels, computer modeling, bond order, sorption.*

**Lymar Andrey Anatolievich** – PhD (Chemistry), Associate Professor, Ecology and Nature Management Subdepartment, South Ural State University.

**Лымарь Андрей Анатольевич** – кандидат химических наук, доцент, кафедра «Экология и природопользование», Южно-Уральский государственный университет.

E-mail: andreylymar@susu.ru

**Nikitin Evgeniy Aleksandrovich** – PhD (Chemistry), Ecology and Nature Management Subdepartment, South Ural State University.

**Никитин Евгений Александрович** – кандидат химических наук, кафедра «Экология и природопользование», Южно-Уральский государственный университет.

E-mail: nikitin@susu.ru

# Химия конденсированного состояния

УДК 544.921+548.314

## ЭНТАЛЬПИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕШЕТОК И СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ХРОМАТОВ (VI) 3d-ЭЛЕМЕНТОВ (V–Zn)

О.Н. Груба, А.Г. Рябухин

Показана возможность расчетов неизвестных ранее энтальпий образования хроматов (VI) 3d-элементов, кристаллизующихся в ромбической сингонии (пространственная группа  $S_{6h}$ ). Результаты расчетов согласуются с имеющимися экспериментальными данными в пределах приведенных доверительных интервалов.

*Ключевые слова:* хроматы, 3d-элементы, энтальпия образования, энтальпия кристаллической решетки.

### Введение

Хроматы (VI) широко используются в науке и технике. Для хроматов щелочных и щелочно-земельных металлов имеются ограниченные данные по структурным и термическим характеристикам. Эти величины позволили рассчитать по уравнениям моделей ионных радиусов, метаморфозы кристаллических структур и энтальпии кристаллической решетки не только структурные характеристики, энтальпию образования  $\text{CrO}_4^{2-}$  и радиус  $\text{Cr}^{6+}$ , но и предсказать неизвестные термодимические характеристики хроматов Rb, Fr, Sr, Ra [1].

Для хроматов (VI) 3d-элементов имеются сведения о структуре, но практически отсутствуют данные о необходимых термических характеристиках. Этим соединениям можно предсказать перспективное будущее в металлургии. Эти хроматы практически нерастворимы и могут получаться путем обменных реакций из хорошо растворимых хроматов щелочных металлов и растворимых соединений 3d-элементов, чьи хроматы термически разлагаются до температур плавления. Актуальность проблемы и необходимость ее решения очевидны, как и актуальность получения любых новых знаний.

### Результаты расчетов и их обсуждение

Линейные размеры выражены в ангстремах ( $10^{-8}$  см), термические – в кДж·моль<sup>-1</sup>. Условия стандартные.

Хроматы (VI) 3d-элементов кристаллизуются в ромбической сингонии (структура  $\text{VCrO}_4$ ,  $S_{6h}$ -4), поэтому в расчетных уравнениях после метаморфозы ромбической структуры в квазикубическую структурные константы  $f$  имеют свойственные этому преобразованию численные значения.

По определению энтальпия кристаллической решетки (правильно – энтальпия разрушения кристаллической решетки) [2]:

$$\Delta H_{\text{кр}}(\text{K}_y\text{A}_z) = y\Delta_f H^\circ(\text{K}^{z+}, \text{r}) + z\Delta_f H^\circ(\text{A}^{y-}, \text{r}) - \Delta_f H^\circ(\text{K}_y\text{A}_z, \text{к}). \quad (1)$$

В соответствии с положениями математической модели [2]:

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

здесь  $\Delta H_0$  – энтальпия нулевого уровня;  $\Delta H_{\text{вз}}$  – энтальпия кулоновского взаимодействия; 114,174 и 103,7074 – комбинации фундаментальных констант;  $A_M$  и  $\text{кч}$  – число Маделунга и координационное число;  $f_1$  и  $f_2$  – структурные константы;  $r_p$  – межструктурное расстояние.

Совместное решение этих уравнений позволяет производить различные расчеты. Рассмотрим эти возможности на примере расчетов энтальпий образования хроматов (VI) 3d-элементов.



Объемные структурные константы квазикуба включают ромбические и кубические константы.

$$f_1 = f_{\text{ромб1}} f_{\text{куб1}} = \left(1 + \frac{\sqrt{3}}{4}\right) \cdot \frac{1}{2} = 0,7165065.$$

Нулевой уровень отсчета составляет  $\Delta H_0 = 114,174 \cdot 4 \cdot 4 \cdot 0,7165065 = 1308,902$ .

$$f_2 = f_{\text{ромб2}} f_{\text{куб2}} = 8 \left(1 + \frac{\sqrt{3}}{4}\right) \cdot \frac{1}{2} = 5,7320508.$$

$A_M = A_{M \text{ тетра}} = A_{M \text{ ZnS}} = 1,63806$ ;  $kч = 6$ .

$$\Delta H_{\text{вз}} = \frac{1}{r_p} (103,7074 \cdot 1,63806 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 6 \cdot 5,7320508) = \frac{23370,114}{r_p}.$$

$$\Delta H_{\text{кр}} = 1308,902 + \frac{23370,114}{r_p}. \quad (3)$$

Справочные данные и результаты расчетов по уравнениям (1) и (3) приведены в таблице.

$\Delta_f H^\circ(\text{CrO}_4^{2-}) = 1352,082 \pm 1,214$  [1].

Энтальпии образования хроматов (VI) 3d-элементов

№ п/п	Me $r(\text{Me}^{2+})$	$\Delta_f H^\circ(\text{Me}^+, r)$ , [3]	$r_p$ , [4]	$\Delta H_{\text{вз}}$ , ур. (3)	$\Delta H_{\text{кр}}$ , ур. (3)	$\Delta_f H^\circ(\text{MeCrO}_4, \kappa)$
	1	2	3	4	5	6
1	V 0,85321	2 585,089±5,021	6,26248	3 731,766	5 040,668	1 103,479±7,449
2	Cr 0,82250	2 648,012±4,184	6,23177	3 750,158	5 059,060	1 058,966±6,612
3	Mn 0,79650	2 517,128±2,092	6,20577	3 765,870	5 074,772	1 205,562±4,520
4	Fe 0,75152	2 746,662±2,510	6,16079	3 793,362	5 102,264	1 003,520±4,938
5	Co 0,73032	2 823,589±4,602	6,13953	3 806,498	5 115,400	939,729±7,030
6	Ni 0,69603	2 922,608±2,510	6,10532	3 827,828	5 136,730	862,040±4,938
7	Cu 0,74920	3 047,065±1,255	6,15843	3 794,816	5 103,718	704,571±3,683
8	Zn 0,71476	2 780,979±0,586	6,12408	3 816,101	5 125,003	991,942±2,714

Проверочными являются хроматы Zn и Pb, для которых расчетом получены  $\Delta_f H$  соответственно  $-991,942$  [ $992,445 \pm 0,894$ ],  $-924,469$  [ $924,664 \pm 0,894$ ]. Согласие по справочным данным хорошее, что позволяет считать полученные величины энтальпий образования хроматов (VI) 3d-элементов достоверными в пределах приведенных доверительных интервалов.

### Заключение

Использование уравнений модели позволило рассчитать неизвестные ранее величины энтальпий взаимодействия и образования хроматов (VI) 3d-элементов. Значения энтальпий образования хроматов, полученные для реперных точек, хорошо согласуются имеющимся с экспериментальным материалом.

### Литература

1. Рябухин, А.Г. Кристаллохимия хроматов щелочных и щелочноземельных металлов / А.Г. Рябухин, О.Н. Груба // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – Вып. 1. – № 12(145). – 2009. – С. 53–60.

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. Термические константы веществ: справочник в 10 вып. / под ред. В.П. Глушко. – М.: АН СССР. – ВИНТИ. – 1968–1978.
4. Груба, О.Н. Структурные характеристики хроматов (VI) 3d-элементов / О.Н. Груба, А.Г. Рябухин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – В настоящем номере.

*Поступила в редакцию 29 января 2010 г.*

### ENTHALPIES OF CRYSTAL LATTICES AND STANDARD ENTHALPIES OF FORMATION OF CHROMATES (VI) OF 3D- ELEMENTS (V–ZN)

The enthalpies of formation of chromates (VI) of 3d-elements crystallized in rhombic singony (space group Cmcm) are assessed. Results of calculations are coincide with available experimental data.

*Keywords: chromates, 3d-elements, enthalpy of formation, enthalpy of crystal lattice.*

**Gruba Oksana Nikolaevna** – PhD (Chemistry), Associate Professor, Analytical Chemistry Subdepatment, 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 Subdepatment, South Ural State University.

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

E-mail: grox73@mail.ru

## СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ХРОМАТОВ (VI) 3d-ЭЛЕМЕНТОВ

О.Н. Груба, А.Г. Рябухин

С использованием параметров кристаллических решеток (ромбическая сингония) по уравнениям математических моделей эффективных ионных радиусов и метаморфозы кристаллических структур в квазикубические рассчитаны структурные характеристики кристаллических решеток хроматов (VI) 3d-элементов (V–Zn).

*Ключевые слова:* кристаллохимия, хроматы, 3d-элементы.

### Введение

В работе [1] показано, как с использованием уравнений модели эффективных ионных радиусов [2, 3], энтальпии кристаллической решетки [3], метаморфозы кристаллических структур в квазикубические [4] можно получить различные количественные характеристики веществ и их составляющих структурных фрагментов.

В качестве реперов (контрольных точек) чаще всего используются соединения щелочных и щелочноземельных металлов. Ионы этих металлов обладают электронным строением  $s^2p^6$  со сферически симметричным электромагнитным полем и малыми зарядностями 1 и 2. Для многих их соединений известны рентгеноструктурные и термические характеристики, что позволяет проверить адекватность разрабатываемых моделей экспериментальным данным.

Полученные в [1] величины  $r^\circ(\text{CrO}_4^{2-})$ ,  $r(\text{Cr}-\text{O})$ ,  $r(\text{Cr}^{6+})$  позволяют провести расчеты аналогичных свойств хроматов (VI) 3d-элементов (V–Zn).

Во всех расчетах линейные размеры выражаются в ангстремах ( $10^{-8}$  см).

### Результаты расчетов и их обсуждение

Методика расчетов структурных характеристик хроматов (VI) на примерах щелочных (структура ромбическая,  $\text{Rpm-4}$ ) и щелочноземельных металлов (структура тетрагональная,  $\text{I4/amd-4}$ ) подробно описана в [1].

Хроматы (VI) 3d-элементов кристаллизуются в ромбической сингонии (структура  $\text{VCrO}_4$ ,  $\text{Am4-4}$ ).

Преобразование ромбической структуры в квазикубическую:

Объем элементарной ячейки V

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

Параметр ячейки квазикуба:

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

Межструктурное расстояние

$$r_{p_1} = \alpha_1 d. \quad (3)$$

Структурная константа  $\alpha_1$  включает ромбическую и кубическую константы

$$\alpha_1 = \alpha_{1\text{ромб}} \alpha_{2\text{куб}} = \frac{7}{9} \cdot \frac{1}{2(\sqrt{2}-1)} = 0,938861. \quad (4)$$

Радиус иона  $\text{CrO}_4^{2-}$

$$r_{p_1} - r(\text{Me}^{2+}) = r(\text{CrO}_4^{2-}) = r^\circ(\text{CrO}_4^{2-}). \quad (5)$$

Расстояние  $r_{p_2}$  (Cr–O) рассчитывается по уравнению

$$r_{p_2} = \alpha_2 r_{p_1}. \quad (6)$$

Структурная константа  $\alpha_2$

$$\alpha_2 = \alpha_{2\text{ромб}} \alpha_{2\text{куб}} = \left(\frac{\sqrt{3}-1}{2}\right) \frac{1}{2} = 0,3660254. \quad (7)$$

## Химия конденсированного состояния

Для вычисления  $r(\text{Cr}^{6+})$  используем уравнение [2]:

$$r_K = 0,5 \left( r_{p_2} - r_{\text{O}^{2-}} + (r_{\text{O}^{2-}})^2 r_D^{-1} \right) + \sqrt{\left( 0,5 \left( r_{p_2} - r_{\text{O}^{2-}} + (r_{\text{O}^{2-}})^2 r_D^{-1} \right) \right)^2 - r_{p_2} (r_{\text{O}^{2-}})^2 r_D^{-1}} \quad (8)$$

$r_{\text{O}^{2-}} = 1,35806$  [1, 2]. Структура  $\text{CrO}_4^{2-}$  – тетраэдр, поэтому дебаевский радиус экранирования  $r_D$  включает  $r_{D \text{ ZnS}} = 17,581767$  и  $f = f_{\text{тетр}} f_{\text{куб}} = 4(\sqrt{3} - 1) \frac{8}{3\sqrt{3}} \cdot \frac{\sqrt{2}}{2} = 3,187824$ :  $r_D = r_{D \text{ ZnS}} \cdot f = 56,047578$ .

Результаты расчетов и исходные (справочные) данные приведены в таблице.

Структурные характеристики хроматов (VI) 3d-элементов

№ п/п	$\text{Me}^{2+}$ $r(\text{Me}^{2+})$ , [2]	a, b, c, [5]	V, уп. (1)	d, уп. (2)	$r_{p_1}$ , уп. (3)	$r(\text{CrO}_4^{2-})$ , уп. (5)	$r_{p_2}$ , уп. (6)	$r(\text{Cr}^{6+})$ , уп. (8)
	1	2	3	4	5	6	7	8
1	V 0,85321	5,545 8,393 6,377	296,7804	6,67030	6,26248	5,40927	1,97993	0,53240
2	Cr 0,82250	–	292,4363	6,63759	6,23177			
3	Mn 0,79650	–	288,7917	6,60990	6,20577			
4	Fe 0,75152	–	282,5497	6,56193	6,16079			
5	Co 0,73032	5,507 8,181 6,207	279,6425	6,53935	6,13953	5,40921	1,97991	0,53237
6	Ni 0,69603	5,486 8,200 6,113	274,9945	6,50291	6,10532	5,40929	1,97994	0,53241
7	Cu 0,74920	5,426 8,925 5,828	282,2328	6,55948	6,15843	5,40923	1,97992	0,53239
8	Zn 0,71476	5,505 8,383 6,014	277,5366	6,52289	6,12408	5,40932	1,97995	0,53243

В качестве примера рассмотрим расчет по параметрам решетки  $\text{NiCrO}_4$ .

По (1) рассчитаем объем квазикуба:

$$V = 5,486 \cdot 8,200 \cdot 6,113 = 274,9945.$$

Определим параметр квазикубической ячейки из (2):

$$d = \sqrt[3]{274,9945} = 6,50291.$$

Межструктурное расстояние  $\text{Me}-\text{CrO}_4$  по (3):

$$r_{p_1} = 0,938861 \cdot 6,50291 = 6,10532.$$

Радиус хромат-иона рассчитаем по (5):

$$r(\text{CrO}_4^{2-}) = r_{p_1} - r(\text{Me}^{2+}) = 6,10532 - 0,69603 = 5,40929.$$

По (6) найдем межструктурное расстояние в хромат-ионе:

$$r_{p_2} = 0,3660254 \cdot 6,10532 = 1,97994.$$

Радиус катиона  $r(\text{Cr}^{6+})$  после подстановки в уравнение (8) равен 0,53241.

Аналогичные расчеты проведены для других хроматов. Из данных (колонки 6–8) следует, что радиус хромат-иона  $r(\text{CrO}_4^{2-}) = 5,40926_{\pm 4}$ , межъядерное расстояние  $r_{\text{p}_2}(\text{Cr}-\text{O}) = 1,97993_{\pm 2}$ , радиус шестизарядного иона хрома  $r(\text{Cr}^{6+}) = 0,53240_{\pm 2}$ . Эти величины совпадают с полученными из параметров решеток хроматов (VI) щелочных и щелочноземельных металлов [1].

Исходя из проведенных 10 расчетов, получаем  $r(\text{CrO}_4^{2-}) = 5,40927_{\pm 4}$ ,  $r(\text{Cr}-\text{O}) = 1,97993_{\pm 2}$ ,  $r(\text{Cr}^{6+}) = 0,53240_{\pm 2}$ .

На базе этих данных обратным расчетом получены межструктурные расстояния, объемы элементарных кристаллических решеток хроматов (VI) хрома, марганца, железа, для которых справочные величины отсутствуют.

### Заключение

1. На базе параметров решеток хроматов (VI) 3d-элементов (V, Co, Ni, Cu, Zn) по уравнениям моделей эффективных ионных радиусов и метаморфозы кристаллических структур в квазикубические получены согласующиеся между собой структурные характеристики этих хроматов.

2. Предсказаны структурные характеристики хроматов (VI) Cr, Mn, Fe.

3. Из параметров решеток хроматов (VI) щелочных (ромбическая сингония), щелочноземельных (тетрагональная сингония) и 3d-металлов рассчитаны: радиус хромат-иона  $r(\text{CrO}_4^{2-}) = 5,40926_{\pm 4}$ , межъядерное расстояние  $r(\text{Cr}-\text{O}) = 1,97993_{\pm 2}$ , радиус  $r(\text{Cr}^{6+}) = 0,53240_{\pm 2}$ . Эти величины могут быть использованы как справочные.

### Литература

1. Рябухин, А.Г. Кристаллохимия хроматов щелочных и щелочноземельных металлов / А.Г. Рябухин, О.Н. Груба // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – Вып. 1. – № 12(145). – 2009. – С. 53–60.
2. Ryabukhin, A.G. Effective ionic radii / A.G. Ryabukhin // Высокотемпературные расплавы. – 1996. – № 1. – С. 33–38.
3. Рябухин, А.Г. Эффективные ионные радиусы. Энтальпия кристаллической решетки. Энтальпия гидратации ионов: монография / А.Г. Рябухин. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2001. – 115 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. Ормонт, Б.Ф. Структуры неорганических веществ / Б.Ф. Ормонт. – М.-Л.: ГИТТЛ, 1950. – 968 с.

*Поступила в редакцию 29 января 2010 г.*

## STRUCTURE FEATURES OF CHROMATES (VI) OF 3d-ELEMENTS

Using parameters of crystal lattices of chromates (rhombic singony) and mathematic model of effective ionic radii and metamorphoses of crystalline structures into quasicubic ones the structure features of crystal lattices of chromates (VI) of 3d-elements (V–Zn) are calculation.

*Keywords: crystal chemistry, chromates, 3d-elements.*

**Gruba Oksana Nikolaevna** – PhD (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

# СТРУКТУРНЫЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГИДРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

**А.Г. Рябухин**

Использование уравнений моделей эффективных ионных радиусов, метаморфозы кристаллических структур и энтальпии кристаллической решетки позволило рассчитать минимальный радиус аниона водорода (1,44895 Å) из рентгеновских параметров решеток гидридов щелочных и щелочноземельных металлов. Рассчитаны межструктурные расстояния кристаллических решеток, энтальпии взаимодействия  $\text{FrH}$  и  $\text{RaH}_2$ .

*Ключевые слова:* ионный радиус, гидриды, щелочные и щелочноземельные металлы, энтальпия образования, энтальпия кристаллической решетки.

## Введение

Водород занимает фундаментальное положение, являясь подавляюще распространенным химическим элементом в изученной Вселенной. Атом водорода (электронное строение  $1s^1$ ), а тем более его катион (протон) обладают малым ( $0,529 \cdot 10^{-8}$  см) и чрезвычайно малым ( $\sim 10^{-13}$  см) размерами соответственно. Это обеспечивает их высокую подвижность и большую проникающую способность в различных средах. Благодаря этим свойствам водород образует со всеми веществами  $\alpha$ -фазы (раствор внедрения, содержащий малое количество водорода). Наряду с этим водород образует стехиометрические химические соединения, в том числе с металлами: щелочными и щелочноземельными, лантаноидами и актиноидами и т. д. Экспериментально установлено, что при электролизе кристаллов и расплавов таких гидридов на аноде выделяется газообразный водород, а на катоде соответствующий металл, согласно законам Фарадея. Это однозначно определяет, что отрицательно заряженный ион водорода является анионом в процессах обмена. Поэтому интерес представляет неизвестная величина радиуса аниона водорода.

В работе для линейных размеров используется ангстрем ( $10^{-8}$  см), коэффициент перевода килоиксов в ангстремы 1,00202; термические величины – в кДж·моль<sup>-1</sup>.

## Результаты расчетов и их обсуждение

### 1. Параметры кристаллических решеток и радиус аниона водорода $H$

#### 1.1. Гидриды щелочных металлов

Гидриды щелочных металлов ( $\text{MeH}$ ) кристаллизуются в кубической сингонии в структуре  $\text{NaCl}$  ( $Fm\bar{3}m-4$ ); структурная константа  $\alpha = 0,5$ ; дебаевский радиус экранирования  $r_D = 31,45393$  [1, 2].

Минимальный анионный радиус в соответствии с математической моделью [1, 2]:

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

$$r_p = \alpha d \quad (2)$$

$$r_p = r_K + r_A \quad (3)$$

$$r_A = \frac{r_K r_D}{r_K r_D - (r_A^\circ)^2} r_A^\circ \quad (4)$$

В работах [1, 2] обосновано, что радиус катиона и минимальный радиус аниона остаются постоянными во всех структурах. Радиус аниона является функцией радиуса катиона, структурных констант и дебаевского радиуса экранирования.

В таблице 1 приведены исходные (справочные) величины и результаты расчетов.

Из данных табл. 1 следует хорошее согласие расчетных величин и справочных (колонки 2 и 3). Расчет по ур. (1) дает (колонка 4) минимальный радиус аниона водорода  $r^\circ(H) = 1,44895_{\pm 1}$ .

Обратными вычислениями по ур. (2–4) получены неизвестные межструктурные расстояния  $r_p$  и параметры решеток  $a$  гидридов лития и франция. Нижней строкой в колонках 2 и 3 приведены расчеты с использованием  $r^\circ(\text{H}^-) = 1,44895$ .

Таблица 1

Структурные характеристики гидридов щелочных металлов и минимальный радиус аниона водорода

№ п/п	Me, $r(\text{Me}^+)$ , [1, 2]	$a$ , [3, 4] $a$ , ур. (2)	$r_p$ , ур. (2) $r_p$ , ур. (3, 4)	$r^\circ(\text{H}^-)$ , ур. (1)	$r(\text{H}^-)$ , ур. (3)
	1	2	3	4	5
1	Na 0,94880	4,995** → 5,0148 5,01480	2,5074 2,50740	1,44895	1,55860
2	K 1,33053	5,712 5,71202	2,856 2,85601	1,44894	1,52548
3	Rb 1,48148	6,010* → 5,9976 5,99758	2,9988 2,99879	1,44896	1,51731
4	Cs 1,68161	6,381 6,38100	3,1905 3,19050	1,44895	1,50889
5	Fr 1,71437	– 6,44402	– 3,22202	– 1,44895 $_{\pm 1}$	1,50765

## 1.2. Гидриды щелочноземельных металлов

Эти гидриды кристаллизуются в ромбической сингонии (структура  $\text{SrH}_2$ ,  $Pnam-4$ ) [3, 4]. В результате разработки математической модели метаморфозы любых сингоний в квазикубические [5] стало возможным вычисление структурных констант, межструктурных расстояний, размеров сложных и простых ионов, входящих в их состав и т. д.

Суть этой модели заключается в следующем.

1. Объем  $V$  любой элементарной ячейки рассчитывается геометрически из параметров структуры ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ) и углов ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) [3, 4].

2. Корень кубический  $d = \sqrt[3]{V}$  – ребро квазикуба. Межструктурное расстояние  $r_p$  определяется ур. (2), но структурная константа  $\alpha$  включает особенности структур до преобразования и после. Это же относится и к дебаевскому радиусу экранирования.

Для ромбической структуры

$$d = \sqrt[3]{abc} \quad (5)$$

$$r_p = \alpha_{\text{куб}} \alpha_{\text{ромб}} d = \frac{3\sqrt{3}}{8} \frac{6}{1+3\sqrt{6}} d = 0,466806. \quad (6)$$

Дебаевский радиус экранирования базируется на структуре  $\text{CaF}_2$  [1, 2]:

$$r_D = r_{D\text{CaF}_2} f_{\text{куб}} f_{\text{ромб}} = 15,418081 \cdot 6 \frac{1+\sqrt{6}}{\sqrt{6}} = 130,27491. \quad (7)$$

Исходные (справочные) материалы и результаты расчетов приведены в табл. 2.

Результаты расчетов (колонка 6) показывают хорошее согласие между собой:  $r^\circ(\text{H}^-) = 1,44895_{\pm 2}$ . Таким образом, можно считать, что минимальный радиус аниона водорода составляет  $1,44895_{\pm 2}$  Å.

Обратным расчетом получены  $r_p$ ,  $d$  и  $V$  гидроксида радия (табл. 2).

Радиусы катионов во всех соединениях остаются постоянными, изменяются радиусы анионов. Это представлено в колонках 5 (табл. 1) и 7 (табл. 2).

Реальные радиусы анионов водорода определяются из ур. (3):

$$r(\text{H}^-) = r_p - r_K.$$

Структурные характеристики сульфатов щелочноземельных металлов

№ п/п	Me, $r_{Me^{2+}}$ , [6]	$a,$ $b,$ $c$ , [3, 4]	$V,$ уп. (5)	$d,$ уп. (5)	$r_p,$ уп. (6)	$r^\circ(H^-),$ уп. (1)	$r(H^-),$ уп. (3)
	1	2	3	4	5	6	7
1	Ca 1,01202	5,948 6,852 3,699	150,75532	5,32220	2,48443	1,44896	1,47241
2	Sr 1,15779	6,351 7,323 3,833	178,26659	5,62803	2,62720	1,44896	1,46941
3	Ba 1,35105	6,802 7,845 4,175	222,78748	6,06220	2,82987	1,44893	1,46626
4	Ra 1,38269	–	227,27131	6,10260	2,84873	1,44895 $\pm$ 2	1,46604

Анализ полученных результатов позволяет сделать следующие выводы:

1) если вещества аналогичного состава кристаллизуются в одинаковой структуре, то величина ( $r_A - r_A^\circ$ ) убывает с увеличением радиуса катиона;

2) с увеличением зарядности катиона ( $r_A - r_A^\circ$ ) убывает.

Важными результатами всех проведенных расчетов являются полученные величины межструктурных расстояний  $r_p$ . Межструктурные расстояния играют решающую роль в математической модели расчета энтальпии кристаллической решетки [2, 6].

## 2. Термодимические расчеты

Математическая модель расчета энтальпии кристаллической решетки, в основе которой лежит уравнение Капустинского, была в окончательном виде разработана и опубликована в 2000 г. [2]. Ее суть заключается в следующем.

Энтальпия кристаллической решетки  $\Delta H_{кр}$  состоит из двух слагаемых

$$\Delta H_{кр} = \Delta H_0 + \Delta H_{вз}, \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}. \quad (8)$$

Ноль отсчета  $\Delta H_0$  рассчитывается как

$$\Delta H_0 = 114,174 z_K^2 z_A^2 f_1. \quad (9)$$

Здесь  $z_K, z_A$  – зарядности ионов; 114,174 – комбинация фундаментальных постоянных;  $f_1$  – структурная константа.

Энтальпия электромагнитного взаимодействия

$$\Delta H_{вз} = 103,7074 A_M z_K z_A kч f_2 r_p^{-1}. \quad (10)$$

Здесь 103,7074 – комбинация фундаментальных постоянных;  $A_M$  – число Маделунга;  $kч$  – координационное число;  $f_2$  – структурная константа;  $r_p$  – межструктурное расстояние.

По определению

$$\Delta H_{кр}(KA) = \Delta_f H^\circ(K^+, r) + \Delta_f H^\circ(A^-, r) - \Delta_f H^\circ(KA, k). \quad (11)$$

Совокупность этих уравнений позволяет проводить различные расчеты.

Исторически сложилось использование термина «энергия кристаллической решетки», хотя речь идет о разрушении решетки, то есть о разрыве связей, следовательно, об энтальпии разрушения кристаллической решетки.

### 2.1. Гидриды щелочных металлов

Так как гидриды щелочных металлов кристаллизуются в структуре NaCl, то  $A_M = 1,747565$ ,

$$kч = 6, z_K = z_A = 1. \text{ Структурная константа } f_2 = \frac{4\sqrt{2}}{3\sqrt{3}} \cdot \frac{1}{\sqrt{3}-1} = 1,487140.$$



Ур. (10) после подстановки численных значений этих величин принимает вид:

$$\Delta H_{\text{вз}} = 103,7074 \cdot 1,747565 \cdot 1 \cdot 1 \cdot 6 \cdot 1,487140 r_p^{-1} = 1617,1347 r_p^{-1}. \quad (12)$$

Структурная константа  $f_1 = \sqrt{3}(\sqrt{3} - 1) = 1,26795$ , тогда ур. (9) принимает вид:

$$\Delta H_0 = 114,174 \cdot 1^2 \cdot 1^2 \cdot 1,26795 = 144,767. \quad (13)$$

Расчетное ур. (8):

$$\Delta H_{\text{кр}} = 144,767 + 1617,1347 r_p^{-1}. \quad (14)$$

Результаты расчетов по этому уравнению и ур. (11) приведены в табл. 3.  $\Delta_f H^\circ(\text{H}^-, r) = 139,030$  [6].

Таблица 3

Энтальпия кристаллических решеток гидридов щелочных металлов (MeH)

№ п/п	Me	$r_p$ , (табл. 1)	$\Delta_f H^\circ(\text{Me}^+, r)$ , [7]	$-\Delta_f H^\circ(\text{MeH}_{1,k})$ , [7]	$\Delta H_{\text{кр}}$ , ур. (11)	$\Delta H_{\text{вз}}$ , ур. (12)	$\Delta H_{\text{кр}}$ , ур. (14)
	1	2	3	4	5	6	7
1	K	2,85601	514,007	57,820	710,857	566,227	710,989
2	Rb	2,99879	490,129	56,800	685,959	541,068	685,835
3	Cs	3,19050	458,402	54,040	651,472	506,860	651,627
4	Fr	3,22202	455,235	52,402	–	501,900	646,667

Из данных колонок 7 и 5 следует адекватность расчетных и справочных величин. Энтальпия взаимодействия, взятая с обратным знаком, количественно характеризует прочность связей в кристалле.

## 2.2. Гидриды щелочноземельных металлов

В п. 1.2 показано, что квазикубам  $\text{MeH}_2$  соответствует  $A_M = 1,259695$  (стр.  $\text{CaF}_2$ ). Структурная константа  $f_2 = \frac{3\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} = 1,83712$ . Тогда ур. (10) выглядит следующим образом:

$$\Delta H_{\text{вз}} = 103,7074 \cdot 1,259695 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 1 \cdot 6 \cdot 1,83712 r_p^{-1} = 5760,011 r_p^{-1}. \quad (15)$$

Структурная константа  $f_1 = \frac{1}{6} \left( \frac{2}{3} \right)^2 = 0,074074$  и ур. (9) принимает вид:

$$\Delta H_0 = 114,174 \cdot 2^2 \cdot 2 \cdot 1^2 \cdot 0,074074 = 67,659. \quad (16)$$

Расчетное ур. (8) окончательно:

$$\Delta H_{\text{кр}} = 67,659 + 5760,011 r_p^{-1}. \quad (17)$$

Результаты расчетов по ур. (11, 15–17) приведены в табл. 4.

Таблица 4

Энтальпия кристаллических решеток гидридов щелочноземельных металлов (MeH<sub>2</sub>)

№ п/п	Me	$r_p$ , (табл. 2)	$\Delta_f H^\circ(\text{Me}^{2+}, r)$ , [8]	$-\Delta_f H^\circ(\text{MeH}_{2,k})$ , [9]	$\Delta H_{\text{кр}}$ , ур. (11)	$\Delta H_{\text{вз}}$ , ур. (15)	$\Delta H_{\text{кр}}$ , ур. (16, 17)
	1	2	3	4	5	6	7
1	Ca	2,48442	1919,167± ±0,837	188,7	2385,927	2318,453	2386,112
2	Sr	2,62720	1789,625± ±2,092	191,9	2259,585	2192,452	2260,111
3	Ba	2,82989	1653,140± ±2,929	171,1	2102,300	2035,420	2103,079
4	Ra	2,84873	1621,023± ±8,368	190,5±8,363	–	2021,957	2089,616

Из сравнения данных колонок 7 и 5 следует хорошее согласие (в пределах экспериментальных доверительных интервалов) расчетов и экспериментов.

### Заключение

1. Показана корректная взаимосвязь расчетов по уравнениям моделей эффективных ионных радиусов, метаморфозы кристаллических структур в квазикубическую и энтропии кристаллических решеток.

2. Минимальный анионный радиус водорода  $r^\circ(\text{H}^-, r) = 1,44895_{\pm 2}$ . Расчеты проведены на базе рентгеновских параметров решеток гидридов щелочных металлов MeH (структура кубическая, типа NaCl) и щелочноземельных металлов MeH<sub>2</sub> (структура ромбическая, SrH<sub>2</sub>). Для  $r(\text{H}^-)$  в [10] приводится величина 1,54.

3. По уравнениям модели энтропии кристаллических решеток ( $\Delta H_{\text{кр}}$ ) с использованием межструктурных расстояний рассчитаны энтропии взаимодействия в кристаллических гидридах вида MeH и MeH<sub>2</sub>.

4. Предсказательность моделей подтверждена получением ранее неизвестных межструктурных расстояний в гидридах франция и радия, энтропий взаимодействия и энтропий кристаллических решеток.

### Литература

1. Ryabukhin, A.G. Effective ionic radii / A.G. Ryabukhin // Высокотемпературные расплавы. – 1996. – № 1. – С. 33–38.
2. Рябухин, А.Г. Эффективные ионные радиусы. Энтропия кристаллической решетки. Энтропия гидратации ионов: моногр. / А.Г. Рябухин. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2000. – 115 с.
3. Справочник химика / под ред. Б.П. Никольского. – Л.: Химия. – 1971. – Т. 1. – 1071 с.
4. Миркин, Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л.И. Миркин; под ред. проф. Я.С. Уманского. – М.: ГИФМЛ, 1961. – 863 с.
5. Рябухин, А.Г. Математическая модель метаморфизма кристаллических структур в кубическую / А.Г. Рябухин. – Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – Вып. 9. – № 21(193). – 2007. – С. 3–6.
6. Рябухин, А.Г. Кристаллохимия хроматов щелочных и щелочноземельных металлов / А.Г. Рябухин, О.Н. Груба. – Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – Вып. 1. – № 12(145). – 2009. – С. 55–60.
7. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справ. изд. в 4 т. / под ред. В.П. Глушко. – М.: Наука. – 1982. – Т. IV, кн. 2. – 559 с.
8. Термические константы веществ: справ. в 10 вып. / под ред. В.П. Глушко. – М.: АН СССР – ВИНТИ, 1979. – Вып. IX–2. – 345 с.
9. Латимер, В.М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах: пер. с англ. / В.М. Латимер; под ред. проф. К.В. Астахова. – М.: Изд-во иностр. лит., 1954. – 400 с.
10. Реми, Г. Курс неорганической химии: в 2 т.: пер. с нем. / Г. Реми; под ред. А.В. Новоселовой. – М.: Изд-во иностр. лит., 1963. – Т. 1. – 920 с.

Поступила в редакцию 2 марта 2010 г.

### STRUCTURAL AND THERMODYNAMIC PROPERTIES OF ALKALINE AND ALKALI-EARTH HYDRIDES

Using model of effective ionic radii, metamorphoses of crystalline structure and enthalpy of crystalline lattice the minimal radius of hydrogen anion (1,44895 Å) has been calculated from X-ray diffraction data on lattice parameters of alkaline and alkaline-earth hydrides. The lattice parameters and enthalpy of interaction of FrH and RaH<sub>2</sub> has been calculated.

*Keywords: radii of the ion, hydrides, alkaline and alkali-earth metals, enthalpy of formation, enthalpy of crystalline lattice.*

**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

# МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РАСЧЕТА СТАНДАРТНОЙ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ СЛОЖНЫХ (НЕБИНАРНЫХ) РОДСТВЕННЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

А.Г. Рябухин, О.Н. Груба

На примерах стандартных энтальпий образования карбонатов щелочных и щелочноземельных металлов показана адекватность модели справочным данным. Зависимость удельной энтальпии образования сложных соединений от удельной ядерной зарядности внешнего катиона является линейной.

*Ключевые слова:* энтальпия образования, карбонаты, щелочные и щелочноземельные металлы, заряд.

## Введение

В работах [1, 2] предложена модель расчета и согласования стандартной энтальпии образования (СЭО) бинарных неорганических соединений. Однако в расчетах не учтены возможные фазовые переходы внутри системы (например, оксиды, нитриды, карбиды и т. п. многовалентных металлов). Этот недостаток устранен расчетами на примере многочисленных оксидов титана (дальтонилов и бертоллидов) [3]. В расчетные уравнения были введены коэффициенты, содержащие структурные характеристики. Улучшенная модель подтверждена адекватностью справочным данным на примерах силицидов хрома [4] и оксидов кремния [5].

В основе исходной и улучшенной моделей лежит идея о том, что на каждый ядерный заряд приходится одинаковая доля энтальпии образования данного соединения.

Зависимость удельной СЭО  $h = \frac{-\Delta_f H}{\Sigma z}$  является линейной функцией

$$h = a + k \Sigma z. \quad (1)$$

Здесь величина  $\Sigma z$  равна сумме ядерных зарядов (порядковых номеров элементов) с учетом состава карбида. В отличие от исходной, в улучшенной модели константы  $a$  и  $k$  линейной зависимости (1) являются функциями структурных постоянных в пределах каждой области квазиравновесных твердых растворов.

К сожалению, улучшенная модель непригодна для описания более сложных систем, чем бинарные (например, трехэлементные типа кислородсодержащих солей – сульфатов, хроматов, карбонатов и т. д.). На рис. 1 и 2 в координатах  $h - \Sigma z$  представлены результаты расчетов по уравнению (1) для карбонатов щелочных (рис. 1) и щелочноземельных (рис. 2) металлов. Зависимости гиперболические.

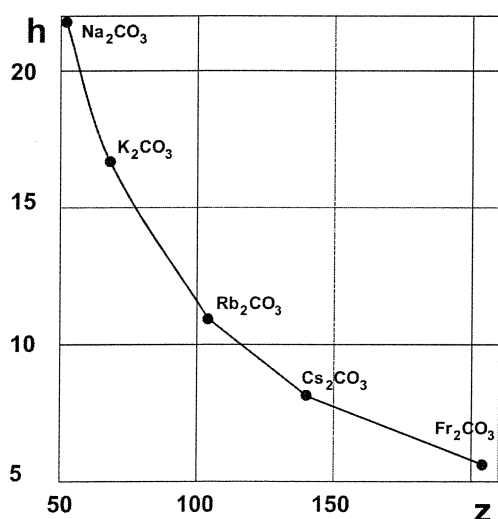


Рис. 1. Зависимость удельной энтальпии образования карбонатов щелочных металлов от суммарной ядерной зарядности

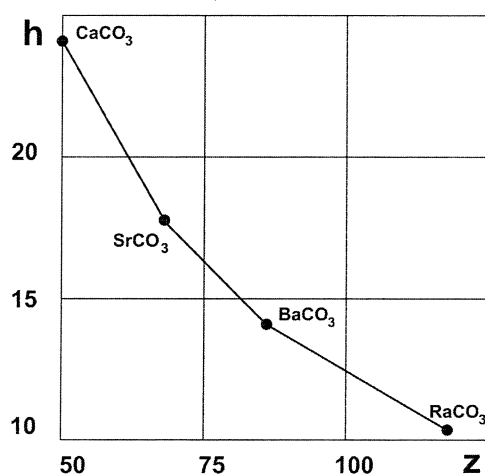


Рис. 2. Зависимость удельной энтальпии образования карбонатов щелочноземельных металлов от суммарной ядерной зарядности

## Химия конденсированного состояния

Таким образом, возникла необходимость создания математической модели расчета, согласования и предсказания СЭО многоэлементных соединений.

### Математическая модель и ее проверка

Прежде чем анализировать имеющиеся сведения, необходимо изложить следующее.

1. Между любыми частицами (атомы, молекулы, их ассоциации, ионы) осуществляется электромагнитное взаимодействие, приводящее к определенному пространственному расположению этих частиц, т. е. к формированию конкретной сингонии.

2. В результате внешнего воздействия изменяется электромагнитное взаимодействие между частицами, что приводит к изменению кристаллической структуры.

3. При метаморфозе кристаллических структур в квазикубическую структурная постоянная включает в себя «память» об исходной структуре.

4. В пределах одной структуры и неизменных внешних условиях (стандартных) стандартная энтальпия образования является линейной функцией ядерного заряда.

5. Сложные вещества (например, соли кислородсодержащих кислот) можно разделить на внутреннюю и внешнюю сферы. Как это принято при анализе комплексных соединений.

Необходимые данные и результаты расчетов приведены в табл. 1 и 2.

Карбонаты щелочных и щелочноземельных металлов выбраны по следующим признакам.

Во-первых, карбонаты щелочных металлов кристаллизуются в одной структуре (моноклинная сингония, структура  $\text{CaTiO}_3$ ,  $F2_1/m-4$ ). Карбонаты щелочноземельных металлов также кристаллизуются в одной структуре (орторомбическая сингония, структура  $\text{KNO}_3$ ,  $Pmam-4$ ).

Во-вторых, структуры этих карбонатов принципиально различны.

В-третьих, во внешние сферы входят катионы различных зарядностей: однозарядные ионы щелочных металлов и двухзарядные ионы щелочноземельных металлов.

Из рис. 1 и 2 следует, что для карбонатов щелочных и щелочноземельных металлов зависимости удельной СЭО от суммарного заряда нелинейны, то есть уже не могут быть описаны уравнениями моделей [1] и [3].

СЭО выражается в удельных единицах, логичным было предположить, что и аргумент должен быть выражен в удельных единицах. В качестве такого аргумента примем  $z_9 = \frac{z_M}{\Sigma z}$  – отношение

ядерного заряда металла наружной сферы к полному (суммарному) ядерному заряду соединения. При этом прежний вид уравнения зависимости СЭО от ядерного заряда сохраняется:

$$h = a + k z_9 = h_0 + k z_9. \quad (2)$$

В полученном уравнении коэффициент  $k$  – это комбинация координационного числа, структурных постоянных: исходной и квазикубической, умноженных на 1 кДж/1 яд. заряд [3]:

$$k = kч \cdot f_{исх} \cdot f_{кк} \cdot 1. \quad (3)$$

Величина  $a = h_0$  (начало отсчета) рассчитывается по формуле аналогичного вида, но с другими значениями структурных постоянных  $f$ .

#### Карбонаты щелочных металлов

Карбонаты щелочных металлов кристаллизуются в моноклинной сингонии, поэтому постоянные уравнения (2)  $k$  и  $a$  должны содержать структурные постоянные от исходной моноклинной  $f_{моно}$  и квазикубической  $f_{кк}$ ; координационное число в квазикубе  $kч = 6$ . Во внешнюю сферу карбонатов щелочных металлов  $\text{M}_2\text{CO}_3$  входят два катиона, поэтому ядерный заряд металла наружной сферы нужно удвоить:  $z_9 = \frac{2z_M}{\Sigma z}$ .

$$h_0 = kч \cdot f_{моно1} \cdot f_{кк1} = 6 \cdot \frac{5}{3} \cdot \frac{6\sqrt{6}}{3} \cdot \frac{4}{3\sqrt{3}} = 37,71236. \quad (4)$$

$$k = kч \cdot f'_{моно2} \cdot f'_{кк2} = 6 \cdot 3\sqrt{3} \cdot \frac{1}{2(\sqrt{2}-1)} = 37,63386. \quad (5)$$

После подстановки значений коэффициентов  $h_0$  и  $k$  в расчетное уравнение модели, получим:

$$h = h_0 + k z_9 = 37,71236 + 37,63386 \frac{2z_M}{z}. \quad (6)$$

Таблица 1

Зависимость СЭО карбонатов щелочных металлов от их ядерных зарядов

№ п/п	Карбонат	$-\Delta_f H^\circ$ , [6–8]	$\Sigma z$	$z_3 = \frac{2z_M}{\Sigma z}$	$h = \frac{-\Delta_f H}{z_3}$	h, ур. (6)	$-\Delta_f H^\circ = h \cdot z_3$
1	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1133,0±	52	0,42308	21,78846	21,79023	1133,092
2	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1135,1±	68	0,55882	16,64265	16,68181	1134,363
3	Rb <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1137,2±	104	0,71154	10,93462	10,93436	1137,173
4	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1140,0±	140	0,78571	8,14286	8,14306	1140,028
5	Fr <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	–	204	0,85294	–	5,61294	1145,040

Таблица 2

Зависимость СЭО карбонатов щелочноземельных металлов  
от их ядерных зарядов

№ п/п	Карбонат	$-\Delta_f H^\circ$ , [6–8]	$\Sigma z$	$z_3 = \frac{z_M}{\Sigma z}$	$h = \frac{-\Delta_f H}{z_3}$	h, ур. (9)	$-\Delta_f H^\circ = h \cdot z_3$
1	CaCO <sub>3</sub>	1205,0±	50	0,4	24,10000	24,09420	1204,710
2	SrCO <sub>3</sub>	1209,0±	68	0,55882	17,77941	17,77880	1208,958
3	BaCO <sub>3</sub>	1212,4±	86	0,65116	14,09767	14,10694	1213,197
4	RaCO <sub>3</sub>	1222,2±	118	0,74576	10,35763	10,34522	1220,736

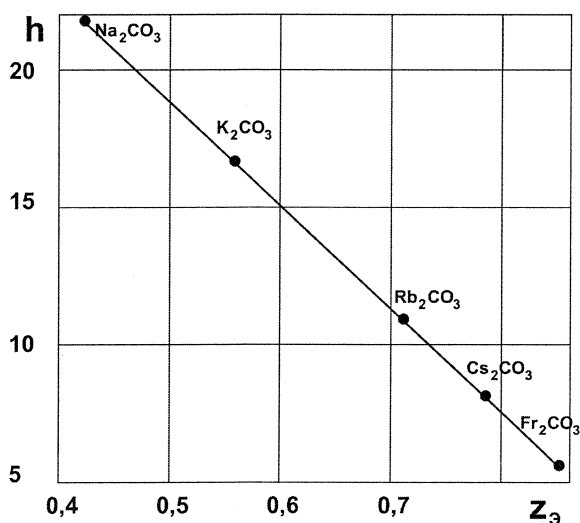


Рис. 3. Зависимость удельной энтальпии образования карбонатов щелочных металлов от удельной ядерной зарядности

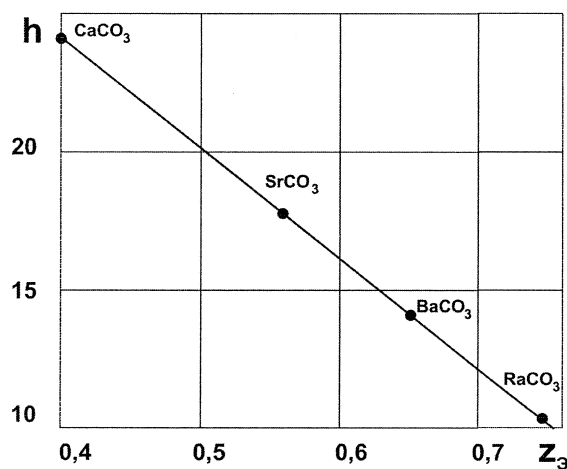


Рис. 4. Зависимость удельной энтальпии образования карбонатов щелочноземельных металлов от удельной ядерной зарядности

Результаты расчетов по ур. (6), представлены в табл. 1 и на рис. 3.

Сравнение экспериментальных данных и результатов расчета (колонки 2 и 7 табл. 1) указывает на их хорошее согласие, а рис. 3 – на линейную зависимость удельной СЭО от удельной величины ядерного заряда в соответствии с ур. (6).

#### Карбонаты щелочноземельных металлов

Карбонаты щелочноземельных металлов кристаллизуются в орторомбической сингонии (некоторые могут кристаллизоваться и в других сингониях), поэтому коэффициенты уравнения (2)  $h_0$  и  $k$  в качестве сомножителей должны содержать структурные постоянные орторомбической  $f_{ор}$  и квазикубической  $f_{кк}$  структур.

$$h_0 = kч \cdot f_{ор1} \cdot f_{кк1} = 6 \cdot \frac{5}{3} \cdot 4 = 40,0. \quad (7)$$

$$k = \text{кч} \cdot f'_{\text{ор}2} \cdot f'_{\text{кк}2} = 6 \cdot 8 \cdot 2(\sqrt{2}-1) = 39,76451. \quad (8)$$

Подставим полученные коэффициенты в расчетное ур. (2):

$$h = h_0 + k z_3 = 40,0 + 39,76451 \frac{z_M}{z}. \quad (9)$$

Результаты расчетов по ур. (9) представлены в табл. 2 и на рис. 4.

Из сравнения экспериментальных (справочных) данных (колонка 2) и расчетных величин (колонка 7) следует их хорошее согласие. Рис. 4 иллюстрирует линейную зависимость удельной СЭО от удельной величины ядерного заряда рассмотренных карбонатов.

### Заключение

1. Разработана математическая модель расчета стандартных энтальпий образования сложных неорганических соединений, содержащих три химических элемента.

2. Адекватность расчетов справочным данным показана на примерах карбонатов щелочных металлов (кристаллизуются преимущественно в моноклинной сингонии, структура  $\text{CaTiO}_3$ ,  $F2_1/m-4$ ) и щелочноземельных металлов (кристаллизуются в орторомбической сингонии, структура  $\text{KNO}_3$ ,  $P\text{m}am-4$ ).

3. Предсказана стандартная энтальпия образования карбоната франция, составившая  $\Delta_f H^\circ (\text{Fr}_2\text{CO}_3, \text{к}) = 1145,040 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  и уточнена величина СЭО для кристаллического карбоната радия  $\text{RaCO}_3$ .

### Литература

1. Моисеев, Г.К. О возможности согласования стандартных энтальпий образования (СЭО) родственных, бинарных и квазибинарных неорганических систем / Г.К. Моисеев, Н.А. Ватолин // Доклады РАН. – 1999. – Т. 2; 367/2. – С. 208–214.
2. Ватолин, Н.А. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах / Н.А. Ватолин, Г.К. Моисеев, Б.Г. Трусов. – М.: Металлургия, 1994. – 352 с.
3. Рябухин, А.Г. Математическая модель расчета энтропии кристаллических оксидов / А.Г. Рябухин. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». – 2005. – Вып. 6 (46). – С. 179–186.
4. Рябухин, А.Г. Термохимические характеристики силицидов хрома при стандартных условиях / А.Г. Рябухин, О.Н. Груба // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2006. – Вып. 7. – № 10. – С. 19–26.
5. Рябухин, А.Г. Расчет параметров структуры и энтальпии образования кристаллических оксидов кремния / А.Г. Рябухин, А.В. Рошин, В.Е. Рошин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2007. – Вып. 8. – № 13 (85). – С. 3–10.
6. Латимер, В.М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах: пер. с англ. / под ред. проф. К.В. Астахова. – М.: Изд-во иностр. лит., 1954. – 400 с.
7. Термические константы веществ: справ. в 10 вып. / под ред. В.П. Глушко. – М.: АН СССР. ВИНТИ. – 1976. – Вып. IX; 1978. – Вып. X.
8. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справ. изд. в 4 т. / под ред. В.П. Глушко. – М.: Наука. – 1981. – Т. 3; 1982. – Т. 4.

*Поступила в редакцию 2 марта 2010 г.*

### MATHEMATICAL MODEL FOR CALCULATION OF STANDARD ENTHALPY OF FORMATION OF MULTICOMPONENT (MORE THAN TWO COMPONENTS) INORGANIC COMPOUNDS OF SIMILAR STRUCTURE

Model has been successfully applied for calculation of enthalpies of formation of alkaline and alkali-earth carbonates. There is found linear dependence of enthalpies of formation from relative cation charge in compound.

*Keywords: enthalpy of formation, alkaline and alkali-earth metals, carbonates, charge.*

**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

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

**Груба Оксана Николаевна** – кандидат химических наук, доцент, кафедра аналитической 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](http://www.susu.ac.ru)), следуя ссылке: «Научные исследования», «Издательская деятельность», «Вестник ЮУрГУ», «Серии».

7. Плата за публикацию не взимается.

### ВЕСТНИК ЮЖНО-УРАЛЬСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 11(187) 2010

Серия  
«ХИМИЯ»  
Выпуск 3

Редактор Е.П. Павлухина  
Компьютерная верстка С.В. Буновой

---

Издательский центр Южно-Уральского государственного университета

Подписано в печать 29.03.2010. Формат 60×84 1/8. Печать трафаретная.  
Усл. печ. л. 11,16. Уч.-изд. л. 10,45. Тираж 500 экз. Заказ 94/205.

---

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