

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

Редакционная коллегия серии:

д.х.н., проф. **Ким Д.Г.**

(отв. редактор);

д.х.н., проф. **Авдин В.В.**

(зам. отв. редактора);

к.х.н., доцент **Мосунова Т.В.**

(отв. секретарь);

д.х.н., проф., чл.-корр. РАН

Бамбуров В.Г.;

д.х.н., проф. **Голованов В.И.;**

д.х.н., проф. **Лыкасов А.А.;**

д.т.н., проф. **Михайлов Г.Г.;**

д.х.н., проф. **Рябухин А.Г.**

Серия основана в 2009 году.

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

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

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

Подписной индекс 29414 в объединенном каталоге «Пресса России».

Периодичность выхода – 4 номера в год.

СОДЕРЖАНИЕ

Органическая химия

ТАРАСОВА Н.М., КИМ Д.Г. Аллилирование 1,3,4-тиадиазол-2,5-дитиола 4

Аналитическая химия

РУДЕНКО Э.И., ЗАЙЦЕВА М.В., ЦЫБУЛЯК О.Д., ДАНИЛИНА Е.И. Влияние ОП-7 и ОП-10 на образование салицилфлуороната молибдена (VI) 9

Физическая химия

КЛЕЩЕВА Р.Р., ЖЕРЕБЦОВ Д.А., МИРАСОВ В.Ш., КЛЕЩЕВ Д.Г. Влияние температуры и рН на фазообразование в системе $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{O-NaOH-H}_2\text{O}_2$ 17

ЕРЕМЯШЕВ В.Е., ШАБУНИНА Л.А., САЛОВА Т.П. Влияние кальция и бария на поведение воды в натриевом боросиликатном стекле 23

ТЮРИН А.Г., ПРАЦКОВА С.Е. Моделирование термодинамических свойств известково-глинозёмистых расплавов 29

ОЗЕРОВА Л.А., СОЛДАТОВ А.И. Изучение возможности адсорбционного извлечения карбонильных соединений с использованием углеродных сорбентов 35

Химия твёрдого тела

ГРУБА О.Н., GERMAHYOK H.B., PBYXYH A.G. Взаимосвязь структурных и энтальпийных характеристик мета- и ортосиликатов щелочных и щелочноземельных металлов 44

CONTENTS

Organic Chemistry

TARASOVA N.M., KIM D.G. Allylation of 1,3,4-thiadiazole-2,5-dithiol 4

Analytical Chemistry

RUDENKO E.I., ZAITSEVA M.V., TSYBULYAK O.D., DANILINA E.I. Influence of oxyethylized alkylphenols OP-7 and OP-10 on formation of molybdenum (VI) salicylfluorionate 9

Physical Chemistry

KLESCHEVA R.R., ZHEREBTSOV D.A., MIRASOV V.Sh., KLESCHEV D.G. Effect of temperature and pH on the phase formation in system $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{O-NaOH-H}_2\text{O}_2$ 17

EREMYASHEV V.E., SHABUNINA L.A., SALOVA T.P. Effect of calcium and barium on the behavior of water in sodium borosilicate glass 23

TYURIN A.G., PRATSKOVA S.E. Modeling thermodynamic characteristics of calciferous-aluminous melts 29

OZEROVA L.A., SOLDATOV A.I. The explorer of possibility adsorption extracting carbonyl compounds using carbon sorbents 35

Solid State Chemistry

GRUBA O.N., GERMANYUK N.V., RYABUKHIN A.G. Correlation between structure and enthalpy properties of alkaline and alkali-earth metals meta- and orthosilicates 44

Органическая химия

УДК 547.794.3

АЛЛИЛИРОВАНИЕ 1,3,4-ТИАДИАЗОЛ-2,5-ДИТИОЛА

Н.М. Тарасова, Д.Г. Ким

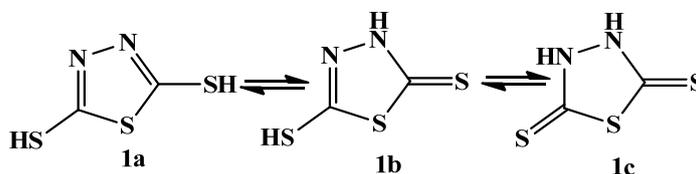
Установлено, что взаимодействие 1,3,4-тиадиазол-2,5-дитиола с 3-бромпропеном и 2-метил-3-хлорпропеном протекает с образованием ди-S-производных, а с 1,3-дихлорпропеном и 1-бром-3-метилбутеном-2 с образованием смеси моно- и ди-S-производных.

Ключевые слова: 1,3,4-тиадиазол-2,5-дитиол, 2,5-бис(аллилтио)-1,3,4-тиадиазолы, 5-аллилтио-1,3,4-тиадиазол-2-тионы, иодиды 2-(2-пропенилтио)-5-иодметил-5,6-дигидротиазоло[2,3-b][1,3,4]тиа-диазолия и 2-(2-пропенилтио)-6-иод-6,7-дигидро-5H-[1,3,4]тиадиазоло-[2,3-b][1,3]тиазиния, иодциклизация, масс-спектры.

Введение

Соединения 1,3,4-тиадиазольного ряда представляют большой интерес для научных исследований. Многие производные данной системы обладают практически ценными свойствами, в том числе высокой биологической активностью. Было выявлено, что соединения ряда 1,3,4-тиадиазола могут проявлять противовоспалительную, противомикробную [1, 2], фунгицидную [3] тромболитическую активность [4]. Кроме того, показана высокая эффективность S-производных 1,3,4-тиадиазол-2,5-дитиола как мультифункциональных добавок к смазочным маслам [5].

Согласно обзору [6], 1,3,4-тиадиазол-2,5-дитиол (**1**) существует в различных таутомерных формах:



По данным авторов [6], наиболее устойчивой является форма **1b**. Следует отметить, что меркаптоазолы, несмотря на таутомерию, реагируют с алкилгалогенидами исключительно по атому серы.

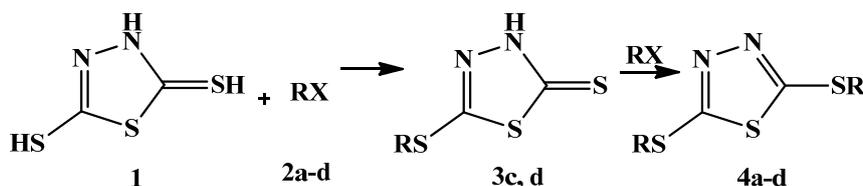
Соединение **1** в зависимости от условий реакций может алкилироваться с образованием как моно-, так и диалкилпроизводных. По литературным данным, соединение **1** алкилируется галогеналканами в присутствии K_2CO_3 с образованием S-монозамещенных производных [7]. При кипячении соединения **1** с 2-фенил-5-хлорметил-1,3,4-оксадиазолом в пиридине образуется ди-S-производное [8]. Кроме того, дизамещенные соединения получают при взаимодействии тиадиазола **1** с избытком алкилгалогенидов в присутствии гидроксида натрия при комнатной температуре [9].

Обсуждение результатов

В настоящей работе нами изучено взаимодействие соединения **1** с 3-бромпропеном (**2a**), 3-хлор-2-метилпропеном (**2b**), 1,3-дихлорпропеном (**2c**), 1-бром-3-метилбутеном-2 (**2d**).

Взаимодействие соединений **1** и **2a, b** в спиртах в присутствии KOH или этилата натрия ведет независимо от соотношения исходных реагентов к образованию 2,5-бис(2-пропенилтио)-1,3,4-тиадиазола (**4a**) и 2,5-бис(2-метил-2-пропенилтио)-1,3,4-тиадиазола (**4b**) соответственно. Галогенпроизводные **2c** и **2d** менее активны в реакции с соединением **1**. Так, при взаимодействии тиадиазола **1** с галогенпроизводным **2c** образуется смесь 5-(3-хлор-2-пропенилтио)-1,3,4-тиадиазол-2-тиона (**3c**) и 2,5-бис(3-хлор-2-пропенилтио)-1,3,4-тиадиазола (**4c**), а с бромпроизводным **2d** –

смесь 5-(3-метил-2-бутенилтио)-1,3,4-тиадиазол-2-тиона (**3d**) и 2,5-бис(3-метил-2-бутенилтио)-1,3,4-тиадиазола (**4d**):



2a, 4a R=CH₂CHCH₂; **2b, 4b** R=CH₂C(CH₃)CH₂; **2c, 3c, 4c** R=CH₂CHCHCl;
2d, 3d, 4d R=CH₂CHC(CH₃)₂; **2a, d** X=Br; **2c, b** X=Cl

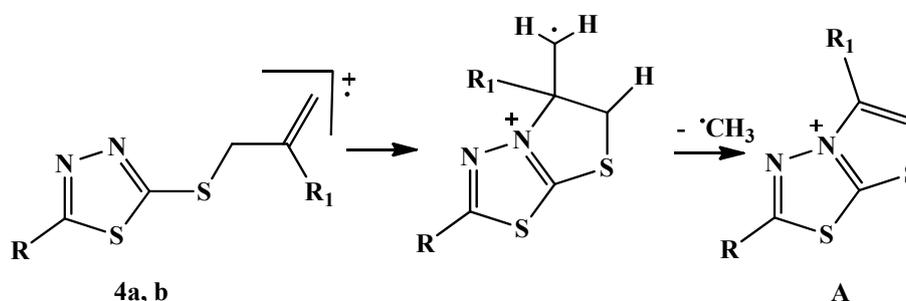
В масс-спектрах всех синтезированных соединений присутствует пик молекулярного иона [M]⁺⁺, однако для соединений **4c, d** он имеет весьма низкую интенсивность. Это возможно связано со снижением стабильности молекулярных ионов 2,5-замещенных производных 1,3,4-тиадиазолтиолов при увеличении длины заместителей на атомах серы. Для соединения **4c** максимальным является пик [M-Cl]⁺, что обусловлено легкостью отрыва галогена от молекулярного иона [10].

Таблица 1

Данные масс-спектров исследованных соединений

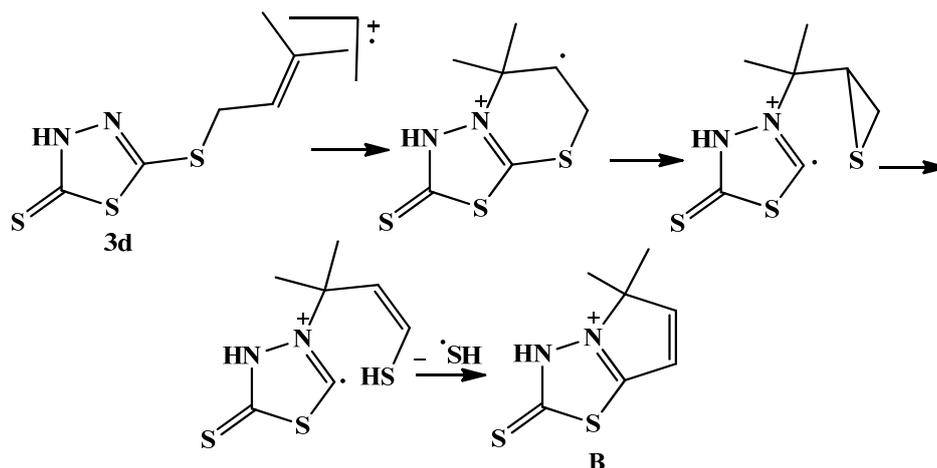
Соединение	Характеристики ионов: <i>m/z</i> (<i>I</i> , %)
3c (C ₅ H ₅ N ₂ S ₃ Cl)	224 [M] ⁺⁺ (59), 189 [M-Cl] ⁺ (43), 157 (15), 75 (100), 59 (17), 49 (11), 39 (31)
3d (C ₇ H ₁₀ N ₂ S ₃)	218 [M] ⁺⁺ , (34), 185 [M-SH] ⁺ (12), 150 (29), 69 (100), 41 (59)
4a (C ₈ H ₁₀ N ₂ S ₃)	230 [M] ⁺⁺ (43), 215 [M-CH ₃] ⁺ (100), 131 (13), 98 (68), 73 (25), 55 (34), 41 (78)
4b (C ₁₀ H ₁₄ N ₂ S ₃)	258 [M] ⁺⁺ (81), 243 [M-CH ₃] ⁺ (100), 112 (90), 87 (28), 69 (58), 55 (66), 39 (23)
4c (C ₈ H ₈ N ₂ S ₃ Cl ₂)	298 [M] ⁺⁺ (5), 263 [M-Cl] ⁺ (100), 188 (15), 132 (13), 107 (6), 75 [M-C ₅ H ₄ N ₂ S ₃ Cl] ⁺ (79), 39 (26)
4d (C ₁₂ H ₁₈ N ₂ S ₃)	286 [M] ⁺⁺ (5), 249 [M-SCH ₂] ⁺ (3), 218 (27), 185 (10), 150 (20), 69 (100), 41 (37)

Для соединений **4a, b** максимальную интенсивность имеет пик [M-CH₃]⁺, обусловленный, как и для 2-(2-метил-2-пропенил)тио-5-метил-1,3,4-тиадиазола [11], образованием устойчивой тиазолотиадиазолиевой системы **A**:



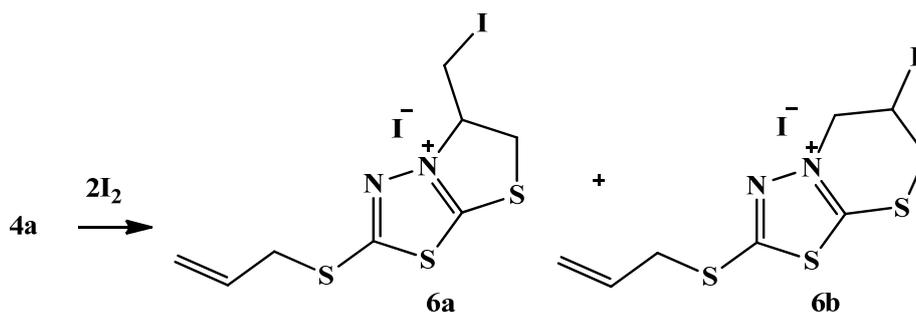
4a R=SCH₂CHCH₂, R₁=H; **4b** R= SCH₂C(CH₃)CH₂, R₁=CH₃.

Соединение **3d** содержит в масс-спектре пик [M-SH]⁺, характерный для ароматических аллилсульфидов [10, 12], и обусловленный образованием устойчивой азолотиадиазолиевой ароматической системы **B**:



Следует отметить, что в отличие от соединения **3c**, в масс-спектрах соединений **4a**, **b**, **d** пик $[M-SH]^+$ отсутствует, что, по-видимому, связано с трудностями в образовании устойчивой ароматической системы, вызванными наличием второго заместителя по атому серы в положении 5.

На примере соединения **4a** была исследована реакция с иодом. Установлено, что иодциклизация протекает с аннелированием пяти- и шестичленного циклов и образованием иодидов 2-(2-пропенилтио)-5-иодметил-5,6-дигидротиазоло[2,3-*b*][1,3,4]тиадиазолия **6a** и 2-(2-пропенилтио)-6-иод-6,7-дигидро-5*H*-[1,3,4]тиадиазоло[2,3-*b*][1,3]тиазиния **6b**:



Соотношение соединений **6a** и **6b** по данным ЯМР 1H составляет 10 : 3.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР 1H полученных соединений записаны на спектрометре Bruker DRX-400 (400 МГц) в $DMCO-d_6$, внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры (ЭУ, 70 эВ) сняты на хромато-масс-спектрометре фирмы SHIMADZU GCMS QP-2010 Ultra.

2,5-Бис(2-пропенилтио)-1,3,4-тиадиазол (4a). Растворяют 0,16 г (4 ммоль) КОН в 10 мл 2-пропанола и к полученному раствору добавляют 0,65 г (4 ммоль) соединения **1** и, медленно при перемешивании, 0,97 мл (8 ммоль) 3-бромпропена. Смесь кипятят в течение 2 часов, затем фильтруют от осадка бромида калия и испаряют растворитель при комнатной температуре. Остаток растворяют в горячем гексане, при охлаждении выпадает в виде желтого масла. Выход 0,52 г (56 %).

2,5-Бис(2-метил-2-пропенилтио)-1,3,4-тиадиазол (4b). Растворяют 0,18 г (4 ммоль) натрия в 10 мл этанола и к полученному раствору добавляют 0,60 г (8 ммоль) соединения **1** и 0,79 мл (8 ммоль) 3-хлор-2-метилпропена. Смесь кипятят в течение 5 часов. После охлаждения фильтруют, из фильтрата испаряют растворитель, остаток обрабатывают диэтиловым эфиром и снова фильтруют. После испарения эфира остается соединение **4b** в виде желтого масла. Выход 0,70 г (68 %).

Смесь **5-(3-хлор-2-пропенилтио)-1,3,4-тиадиазол-2-тиона (3c)** и **2,5-бис(3-хлор-2-пропенилтио)-1,3,4-тиадиазола (4c)**. Растворяют 0,18 г (4 ммоль) натрия в 10 мл этанола, к полученному раствору добавляют 0,60 г (8 ммоль) соединения **1** и 0,75 мл (8 ммоль) 1,3-дихлорпропена. Смесь кипятят в течение 5 часов. После охлаждения раствор фильтруют. Оставшееся после испарения

рения из фильтрата растворителя вещество обрабатывают диэтиловым эфиром и снова фильтруют. После испарения эфира остается смесь соединений **3c** и **4c** в виде красно-коричневого масла. Выход 0,57 г.

Смесь 5-(3-метил-2-бутенилтио)-1,3,4-тиадиазол-2-тиона (**3d**) и 2,5-бис(3-метил-2-бутенилтио)-1,3,4-тиадиазола (**4d**). Растворяют 0,20 г (5 ммоль) натрия в 15 мл этанола, к полученному раствору добавляют 0,75 г (5 ммоль) соединения **1** и 1,14 мл (10 ммоль) 1-бром-3-метилбутена-2. Смесь кипятят в течение 5 часов. После охлаждения, раствор фильтруют. Оставшееся после испарения из фильтрата растворителя вещество обрабатывают диэтиловым эфиром и снова фильтруют. После испарения эфира остается смесь соединений **3d** и **4d**. Выход 0,75 г.

Смесь иодидов 2-(2-пропенилтио)-5-иодметил-5,6-дигидротиазоло[2,3-*b*][1,3,4]тиадиазолия (**6a**) и 2-(2-пропенилтио)-6-иод-6,7-дигидро-5H-[1,3,4]тиадиазоло[2,3-*b*][1,3]тиазиния (**6b**).

Растворяют 0,5 г (2 ммоль) иода в 4 мл диэтилового эфира, к полученному раствору добавляют 0,23 г (1 ммоль) в 3 мл эфира. Смесь оставляют при комнатной температуре на 24 часа. Раствор декантируют, оставшееся масло черного цвета растворяют в 3 мл ацетона и добавляют раствор 0,37 г (2 ммоль) NaI × 2H₂O в 3 мл ацетона. Выпавший желтый осадок смеси соединений **6a** и **6b** отфильтровывают. Выход 0,27 г.

Соединение **6a**, спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 3,70 (1H, м, CH₂I); 3,82 (2H, м, 6-CH₂); 4,00 (2H, м, SCH₂); 4,30 (1H, м, CH₂I); 5,27 (1H, м, =CH₂); 5,36 (1H, м, ⁺NCH); 5,44 (1H, м, =CH₂); 5,95 (1H, м, -CH=).

Соединение **6b**, спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 3,82 (2H, м, 6-CH₂); 4,00 (2H, м, SCH₂); 4,81 (1H, м, ⁺NCH₂); 5,00 (1H, м, CHI); 5,08 (1H, м, ⁺NCH₂); 5,27 (1H, м, =CH₂); 5,44 (1H, м, =CH₂); 5,95 (1H, м, -CH=).

Заключение

Показано, что взаимодействие 1,3,4-тиадиазол-2,5-дитиола с 3-бромпропеном и 2-метил-3-хлорпропеном в присутствии KOH и этилата натрия протекает с образованием ди-S-производных, а с 1,3-дихлорпропеном и 1-бром-3-метилбутеном-2 с образованием смеси моно- и ди-S-производных. Установлено, что при взаимодействии 2,5-бис(2-пропенилтио)-1,3,4-тиадиазола с иодом образуется смесь иодидов 2-(2-пропенилтио)-5-иодметил-5,6-дигидротиазоло[2,3-*b*][1,3,4]тиадиазолия и 2-(2-пропенилтио)-6-иод-6,7-дигидро-5H-[1,3,4]тиадиазола [2,3-*b*][1,3]тиазиния. Структура синтезированных соединений подтверждена данными хромато-масс-спектрометрии и ЯМР ¹H.

Литература

1. Synthesis, antimicrobial and anti-inflammatory activities of novel 5-(1-adamantyl)-1,3,4-thiadiazole derivatives / Adnan A. Kadi, Ebtehal S. Al-Abdullah, Ihsan A. Shehata et al. // European Journal of Medicinal Chemistry. – 2010. – Vol. 45. – P. 5006–5011.
2. Synthesis and evaluation of antitubercular activity of imidazo[2,1-*b*][1,3,4]thiadiazole derivatives / G. Kolavi, V. Hegde, I. A. Khazia, P. Gadad // Bioorg. and Med. Chem. – 2006. – Vol. 14. – P. 3069–3080.
3. New fungicidally active pyrazolyl-substituted 1,3,4-thiadiazole compounds and their preparation / H. S. Chen, Z. M. Li, Y. F. Han, Z. W. Wang // Chinese Chemical Letters. – 1999. – Vol. 10. – № 5. – P. 365–366.
4. Methods and compositions for thrombolytic therapy / D.A. Claremon, P.A. Friedman, D.C. Remy, A.M. Stern // Assignee: Merc & Co Inc. US Pat. 4,968,494. – 1990. – Nov. 6. – 10 p.
5. Karol, T.J. Succinate derivatives of 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazoles / T.J. Karol // Assignee: R.T. Vanderbilt Company, Inc. US Pat. 5,177,213. – 1993. – Jan. 5.
6. Штефан, Е.Д. Таутомерия гетероциклических тиолов. Пятичленные гетероциклы / Е.Д. Штефан, В.Ю. Введенский // Успехи химии. – 1996. – Т. 65, № 4. – С. 326–333.
7. Поиск новых пестицидов в ряду производных 1,3,4-тиадиазола / В. Довлатян, Т. Папоян, Ф. Аветисян, А. Енгоян // Доклады НАН РА. – 2006. – № 1. – С. 106.
8. Synthesis and antibacterial activity of some new 1,3,4-oxadiazole and 1,3,4-thiadiazole derivatives / J. Salimon, N. Salih, A. Hameed et al. // Journal of Applied Sciences Research. – 2010. – № 6. – P. 866–870.

9. Kuodis, Z. Salts of 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole / Z. Kuodis, A. Rutavichyus, S. Valiulene // Chemistry of Heterocyclic Compound. – 2000. – Vol. 36, № 5. – С. 598–602.
10. Вульфсон, Н.С. Масс-спектрометрия органических соединений / Н.С. Вульфсон, В.Г. Заикина, А.И. Микой. – М.: Химия, 1986. – 311 с.
11. Судолова, Н.М. Синтез новых производных тиазоло[2,3-*b*][1,3,4]тиадиазолиевой системы / Н.М. Судолова, Д.Г. Ким // Бутлеровские сообщения. – 2011. – Т. 26, № 11. – С. 76–80.
12. Исследование S-производных 2-тиоурацилов методом масс-спектрометрии / Т.В. Фролова, А.А. Анучин, Е.И. Бахтеева, Д.Г. Ким // Вестник ЮУрГУ. – 2010. – Вып. 4. – № 31(207). – С. 29–34.

Поступила в редакцию 7 декабря 2011 г.

ALLYLATION OF 1,3,4-THIADIAZOLE-2,5-DITHIOL

It has been found that interaction of 1,3,4-thiadiazole-2-thiol with 3-bromopropene and 2-methyl-3-chloropropene proceeds with formation of disubstituted S-derivatives but with 1,3-dichloropropene and 1-bromo-3-methylbut-2-ene with formation of mono- and disubstituted S-derivatives mixture.

Keywords: 1,3,4-thiadiazole-2-thiol, 2,5-bis(allylthio)-1,3,4-thiadiazoles, 5-allylthio-1,3,4-thiadiazole-2-thiones, 2-(2-propenylthio)-5-iodomethyl-5,6-dihydrothiazolo[2,3-*b*][1,3,4]thiadiazolium and 2-(2-propenylthio)-6-iodo-6,7-dihydro-5H-[1,3,4]thiadiazolo[2,3-*b*]thiazinium iodides, iodocyclization, mass spectrum.

Tarasova Natalya Mikhailovna – Postgraduate Student of Organic Chemistry Subdepartment, Chemistry Department, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Тарасова Наталья Михайловна – аспирант кафедры органической химии, химический факультет, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: natalyasudolova@mail.ru

Kim Dmitriy Gymnanovich – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Organic Chemistry Subdepartment, Chemistry Department, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Ким Дмитрий Гымнанович – доктор химических наук, профессор, кафедра органической химии, химический факультет, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: kim_dg48@mail.ru

Аналитическая химия

УДК 543.422.7

ВЛИЯНИЕ ОП-7 И ОП-10 НА ОБРАЗОВАНИЕ САЛИЦИЛФЛУОРОНАТА МОЛИБДЕНА (VI)

Э.И. Руденко, М.В. Зайцева, О.Д. Цыбуляк, Е.И. Данилина

Спектрофотометрическими методами изучено влияние неионных ПАВ на образование салицилфлуороната молибдена (VI). Показано, что интервалы оптимальной кислотности по соляной кислоте составляют 0,075...0,35 М при использовании ОП-7 и 0,05...0,30 М при использовании ОП-10. Аналитической формой для спектрофотометрического определения молибдена является нейтральный хелат-аддукт с соотношением металл : реагент : ОП-7, равным 1 : 3,5 : 2, который характеризуется хорошо разрешенной полосой поглощения с максимумом при 520 нм и молярным коэффициентом поглощения, равным $1,14 \cdot 10^5$. Градуировочные графики линейны в широком интервале концентраций молибдена для нескольких вариантов определения с использованием ОП-7 и ОП-10, соляной и серной кислот, относительное стандартное отклонение не превышает 0,014. Проведено сравнение полученных вариантов с вариантом спектрофотометрического определения молибдена с использованием катионных ПАВ и желатины.

Ключевые слова: спектрофотометрический анализ, молибден, салицилфлуорон, неионные ПАВ, ОП-7, ОП-10, гидрофильные органические растворители, стехиометрия комплексообразования.

Введение

Для стабилизации растворов триоксифлуоронатов молибдена в традиционном варианте [1] используют желатину, комплексообразование проводят при оптимальном значении pH 1...2 в присутствии 20...30 %-ной концентрации этанола. В этих условиях образуется стехиометрический нейтральный хелат с соотношением металл : реагент = 1 : 2. Можно проводить определение молибдена с триоксифлуоронами (ТОФ) и в отсутствие желатины, при этом для достижения максимальных значений аналитического сигнала и для стабилизации растворов хелатов увеличивают концентрацию этанола или других гидрофильных органических растворителей [2]. В качестве стабилизаторов хелатов молибдена с ТОФ достаточно широко применяют синтетические поверхностно-активные вещества, главным образом КПАВ [3–8]. Так, в работе [8] спектрофотометрическими методами изучено равновесие в системе молибден (VI)–салицилфлуорон–КПАВ. Установлено, что хелат, полученный с использованием хлорида цетилпиридиния, образуется в интервале концентраций серной или соляной кислоты 0,2...1,0 М, характеризуется молярным отношением компонентов $Mo : R : ПАВ = 1 : 4 : 2$ и значением молярного коэффициента поглощения $1,58 \cdot 10^5$ при длине волны $\lambda = 525$ нм. Относительное стандартное отклонение результатов составляет 0,030.

Целью данной работы явилось изучение комплексообразования молибдена (VI) с салицилфлуороном с использованием неионных ПАВ – ОП-7 и ОП-10, которые отличаются друг от друга длиной оксиэтиленовой цепи в составе молекулы. Представляло интерес изучение стехиометрии комплексообразования, проверка различных факторов, влияющих на выход хелатов, в том числе влияние природы и концентрации гидрофильных органических растворителей, а также сравнение полученных результатов с результатами исследования равновесий в системе молибден (VI)–салицилфлуорон–цетилпиридиний.

Экспериментальная часть

В работе использовали 0,1 %-ные растворы салицилфлуорона ($2,97 \cdot 10^{-3}$ М), которые готовили растворением точных навесок препарата марки «ч.д.а» в 2-пропаноле после предварительного растирания с концентрированными минеральными кислотами (HCl или H₂SO₄). Раствор готов к использованию сразу и устойчив в течение 6 дней.

Стандартный раствор молибдена с концентрацией 1 мг/мл ($1,04 \cdot 10^{-2}$ М) готовили растворением соответствующей навески оксида молибдена MoO₃ марки «ч.д.а» в 10 мл 10 %-ного раствора щелочи (NaOH) с последующим разбавлением дистиллированной водой до 1 л.

Рабочий раствор молибдена с концентрацией 10 мкг/мл готовили разбавлением стандартного раствора в день употребления.

Растворы ОП-7 и ОП-10 с концентрацией 1 % готовили растворением соответствующих навесок в воде. Растворы устойчивы в течение 4 дней.

Растворы HCl и H₂SO₄, 6 М, готовили соответствующим разбавлением из концентрированных растворов. Использовали после стандартизации общепринятым способом.

Методика проведения эксперимента состояла в следующем: к рабочему раствору молибдена при перемешивании добавляли раствор минеральной кислоты для создания нужной кислотности, рассчитанные количества стабилизатора (ОП-7 или ОП-10) и раствора салицилфлуорона, разбавляли до 10 мл водой и тщательно перемешивали. Полученные растворы выдерживали в течение 20 мин, затем фотометрировали относительно раствора реагента при аналитической длине волны 520 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см. Оптическую плотность раствора реагента измеряли относительно воды в тех же условиях.

Результаты и их обсуждение

Спектры поглощения растворов комплексных соединений, снятые в 0,2 М HCl при достаточно высоких концентрациях реагента и ОП-7, характеризуются хорошо разрешенной полосой с одним максимумом при 520 нм, полушириной 32 нм и молярным коэффициентом погашения $1,14 \cdot 10^5$. При уменьшении концентрации стабилизатора наблюдается постепенное уменьшение интенсивности поглощения, сначала без значительных изменений формы кривых, затем, при введении в систему достаточно низких концентраций стабилизатора, на кривых светопоглощения появляется перегиб в интервале длин волн 550...560 нм, наряду с основным максимумом 520 нм, что придает кривым седлообразный вид и увеличивает их ширину. В отсутствие стабилизатора наблюдается широкая малоинтенсивная полоса поглощения с размытым максимумом в области 490...530 нм, которая отвечает образованию с небольшим выходом бинарного комплексного соединения.

Кривые светопоглощения, имеющие характерный седлообразный вид, появляются также при оптимальной концентрации стабилизатора и небольшом избытке реагента по отношению к металлу и принадлежат, по-видимому, промежуточным комплексным соединениям, отличающимся по составу от изучаемого хелата, доминирующего в оптимальных условиях проведения эксперимента.

Изучение влияния концентрации минеральных кислот на образование салицилфлуороната молибдена проводили при использовании ОП-7 и ОП-10 и достаточно высоких концентрациях реагента и стабилизаторов, при этом концентрация 2-пропанола соответствовала 2,5...3 %, вводимой вместе с реагентом. Как видно из рис. 1, солянокислая среда при комплексообразовании имеет преимущества по сравнению с сернокислой средой. Интервалы оптимальной кислотности, создаваемой HCl, равны 0,075...0,35 М при использовании ОП-7 и 0,05...0,30 М при использовании ОП-10. Природа стабилизаторов мало сказывается как на результатах определения оптимальной кислотности, так и значениях молярных коэффициентов погашения. При концентрации минеральных кислот $\leq 0,01$ М (pH ≥ 2) наблюдаются конкурирующие реакции, связанные с индикаторными свойствами реагента – образованием молекулярной формы салицилфлуорона. При использовании оптимальной кислотности в исследуемых растворах доминирует протонированная форма салицилфлуорона, поэтому оптическая плотность растворов реагента имеет низкие значения.

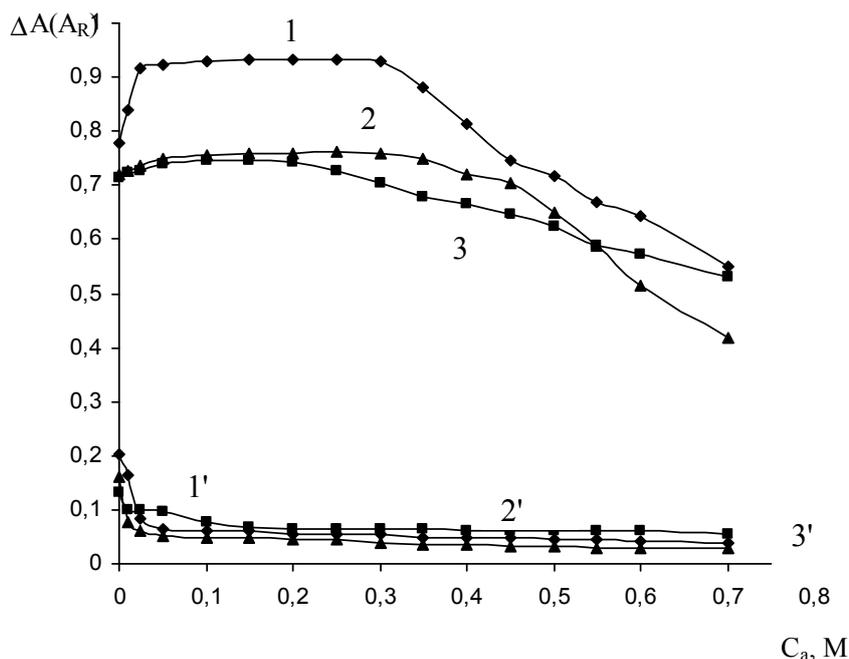


Рис. 1. Зависимость оптической плотности растворов комплексных соединений (1–3) и реагента (1'–3') от концентрации минеральной кислоты ($C_S = 2,5...3\%$; $\lambda = 520\text{ нм}$; $l = 1\text{ см}$): 1, 2 – HCl; 3 – H₂SO₄; 1 – $C_{Mo} = 8,04 \cdot 10^{-6}\text{ М}$, $C_{CФ} = 9,35 \cdot 10^{-5}\text{ М}$; $C_{ОП-10} = 0,08\%$; 2, 3 – $C_{Mo} = 6,24 \cdot 10^{-6}\text{ М}$, $C_{CФ} = 7,4 \cdot 10^{-5}\text{ М}$; $C_{ОП-7} = 0,08\%$

На рис. 2 представлены кривые зависимости оптической плотности растворов хелатов и реагента в 0,2 М HCl от концентрации ОП-7 и ОП-10.

Так как природа стабилизаторов мало влияет на спектральные свойства хелатов, эксперимент проводили при двух различающихся концентрациях молибдена. Все исследованные растворы, как в отсутствие стабилизатора, так и при различных концентрациях обоих стабилизаторов, оказались прозрачными и поэтому пригодными для фотометрического исследования. Максимальные значения оптической плотности растворов хелатов наблюдаются в интервале концентраций ОП-7 и ОП-10 0,07...0,10 %. В этом интервале происходит, вероятно, предельная адсорбция молекул хелатов на поверхности мицелл стабилизаторов и их солюбилизация в мицеллах.

В отсутствие стабилизатора в выбранных условиях выход бинарного комплексного соединения незначителен, поэтому добавление оптимальных концентраций ОП-7 и ОП-10 увеличивает интенсивность аналитического сигнала приблизительно в 10–15 раз. Низкие значения оптической плотности растворов реагента (кривые 1', 2') и их небольшое изменение с увеличением концентрации стабилизаторов не позволяют судить об образовании продуктов взаимодействия реагента с неионными ПАВ и их солюбилизации.

Изучение кинетических кривых показало, что для достижения максимальных значений оптической плотности растворов хелатов требуется предварительная выдержка растворов в течение 20 мин. При низких концентрациях стабилизаторов растворы хелатов отличаются пониженной кинетической устойчивостью, а при оптимальных концентрациях стабилизаторов оптическая плотность растворов хелата сохраняется постоянной в течение нескольких часов.

Изучение влияния концентрации реагента на образование салицилфлуороната молибдена проводили при использовании оптимальных концентраций соляной кислоты и ОП-7. Как видно из рис. 3, кривые зависимости оптической плотности растворов хелатов от концентрации реагента, построенные при двух концентрациях молибдена, имеют вид обычных кривых «насыщения», характерных для достаточно прочных комплексных соединений. Максимальный выход хелатов наблюдается при 5–6-кратном избытке реагента по отношению к металлу и далее остается постоянным при дальнейшем увеличении концентрации, соответствующей ≈ 13 –17-кратному избытку. В изученном интервале концентраций реагента зависимость оптической плотности его растворов от концентрации имеет линейный характер, что свидетельствует о том, что протонированная форма салицилфлуорона не способна к ассоциации.

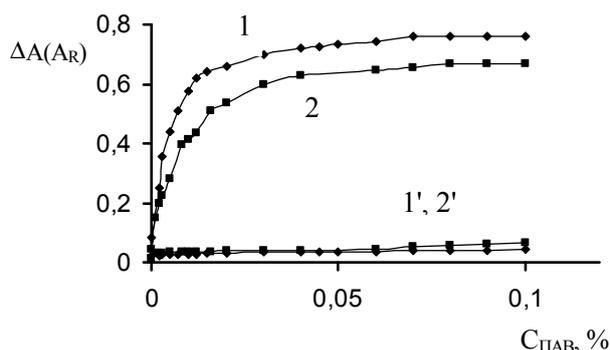


Рис. 2. Зависимость оптической плотности растворов комплексного соединения (1, 2) и реагента (1', 2') от концентрации ОП-7 (1, 1') и ОП-10 (2, 2') ($\lambda = 520$ нм; $l = 1$ см; $C_{HCl} = 0,2$ М; $C_S = 2,5...3$ %): 1 – $C_{Mo} = 6,24 \cdot 10^{-6}$ М; $C_{CФ} = 7,40 \cdot 10^{-5}$ М; 2 – $C_{Mo} = 5,36 \cdot 10^{-6}$ М; $C_{CФ} = 9,35 \cdot 10^{-5}$ М

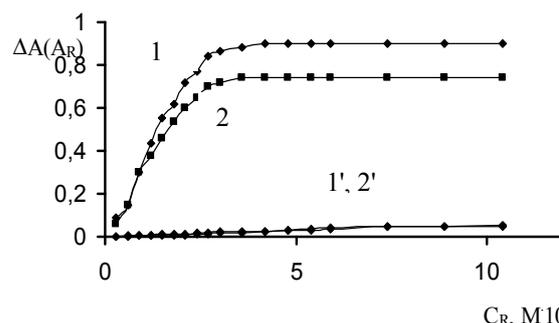


Рис. 3. Зависимость оптической плотности растворов комплексных соединений (1, 2) и реагента (1', 2') от концентрации реагента ($\lambda = 520$ нм; $l = 1$ см; $C_{ОП-7} = 0,08$ %): 1 – $C_{Mo} = 8,04 \cdot 10^{-6}$ М; $C_{HCl} = 0,26$ М; 2 – $C_{Mo} = 6,24 \cdot 10^{-6}$ М; $C_{HCl} = 0,20$ М

Для изучения состава хелатов, образующихся в исследуемой системе, использовали экспериментальные данные, представленные графически на рис. 2 и 3. Результаты обработки соответствующих данных методами сдвига равновесия и относительного выхода приведены соответственно в табл. 1 и 2.

Таблица 1
Стехиометрические коэффициенты для реагента в составе хелатов, образующихся в системе молибден – салицилфлуорон – ОП-7 ($C_{ОП-7} = 0,08$ %)

Условия	$C_{CФ}, M \cdot 10^5$	Метод сдвига равновесия		Метод относительного выхода
		$b \pm \Delta b (n; \rho)^*$	Мо : R	n_R
$C_{Mo} = 8,04 \cdot 10^{-6}$ М $C_{HCl} = 0,26$ М	0,60...1,80	$2,17 \pm 0,07 (5; 0,998)$	1 : 2	1,93
	1,80...3,60	$3,56 \pm 0,07 (5; 0,989)$	1 : 3,5	3,23
$C_{Mo} = 6,24 \cdot 10^{-6}$ М $C_{HCl} = 0,20$ М	0,30...1,50	$1,91 \pm 0,09 (5; 0,997)$	1 : 2	1,88
	1,80...3,00	$3,50 \pm 0,04 (4; 0,991)$	1 : 3,5	3,47

* n – число параллельных опытов; ρ – коэффициент корреляции.

Как следует из данных, представленных в табл. 1, в системе Мо–СФ–ОП-7 при постоянных концентрациях молибдена, стабилизатора и соляной кислоты, но переменной концентрации реагента наблюдается ступенчатое комплексообразование. На первой ступени при низких концентрациях реагента образуется хелат состава 1 : 2, при более высоких концентрациях реагента, превышающих концентрацию металла в 2–3 раза, начинается образование двух хелатов с отношением Мо : R = 1 : 3 и 1 : 4; средний стехиометрический коэффициент для реагента равен 3,5.

Таблица 2
Стехиометрические коэффициенты для стабилизатора в составе хелатов, образующихся в системе Мо–СФ–ОП-7, найденные методом сдвига равновесия

Условия	$C_{ОП-7}, \%$	$b \pm \Delta b (n; \rho)^*$	Мо : ОП-7
$C_{Mo} = 6,24 \cdot 10^{-6}$ М $C_{CФ} = 7,40 \cdot 10^{-5}$ М $C_{HCl} = 0,20$ М	0,002...0,007	$1,02 \pm 0,08 (4; 0,993)$	1 : 1
	0,012...0,030	$2,13 \pm 0,11 (4; 0,991)$	1 : 2

* n – число параллельных опытов; ρ – коэффициент корреляции.

Как следует из данных, представленных в табл. 2, присоединение ОП-7 к координированному реагенту происходит в два этапа. На первом этапе образуется хелат с соотношением металл : ОП-7, равным 1 : 1, на втором этапе – хелат состава 1 : 2. Таким образом, с учетом стехиометрических коэффициентов, найденных для реагента, можно считать, что аналитической формой для спектрофотометрического определения молибдена в исследуемой системе является соединение состава $Mo(CФ)_{3,5}(ОП-7)_2$. Это соединение близко по составу к соединению, которое является ана-

литической формой для спектрофотометрического определения молибдена в системе молибден – салицилфлуорон – цетилпиридиний [8].

На рис. 4 представлены кривые зависимости оптической плотности растворов хелатов, полученных в оптимальных условиях, и растворов реагента от концентрации 2-пропанола, этанола и ацетона. Видно, что с увеличением концентраций гидрофильных органических растворителей в интервале 3...22 % происходит постепенное уменьшение оптической плотности растворов хелатов, а то время как оптическая плотность растворов реагента остается практически без изменения. Наиболее сильное отрицательное влияние на комплексообразование в изученной системе Мо–СФ–ОП-7 и особенно в системе Мо–СФ–ОП-10 оказывает присутствие 2-пропанола.

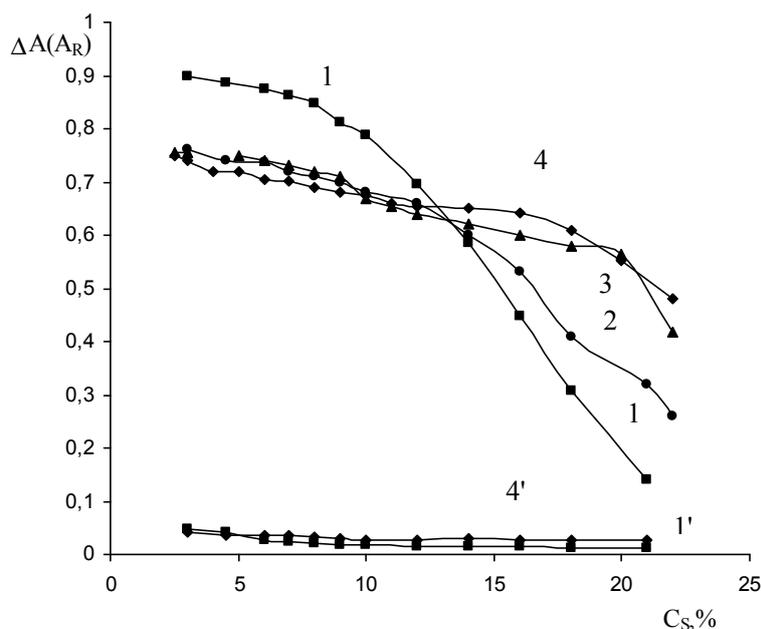


Рис. 4. Зависимость оптической плотности водно-органических растворов реагента (1', 4') и комплексных соединений (1–4) от концентрации органических растворителей ($C_{\text{HCl}} = 0,2 \text{ M}$; $\lambda = 520 \text{ nm}$; $l = 1 \text{ cm}$): 1 – ОП-10, 2-пропанол; 2 – ОП-7, 2-пропанол; 3 – ОП-7, ацетон; 4 – ОП-7, этанол. 1 – $C_{\text{Mo}} = 8,04 \cdot 10^{-6} \text{ M}$; $C_{\text{СФ}} = 9,35 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $C_{\text{ОП-10}} = 0,08 \%$; 2, 3, 4 – $C_{\text{Mo}} = 6,24 \cdot 10^{-6} \text{ M}$; $C_{\text{СФ}} = 7,40 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $C_{\text{ОП-7}} = 0,08 \%$

Уменьшение оптической плотности водно-органических растворов хелатов при увеличении концентрации органических растворителей вызвано конкуренцией между стабилизатором и органическим растворителем за одни и те же полярные группы координированного реагента, в результате чего стабилизатор выводится из состава молекулы хелата, и последний распадется на исходные компоненты. Основным светопоглощающим продуктом конкурирующих реакций является салицилфлуорон. При концентрации органических растворителей $\approx 40 \%$ происходит практически полное разрушение хелатов, окраска растворов реагента и растворов, содержащих молибден, становится одинаковой.

Результаты обработки полученных данных методом сдвига равновесия для системы молибден–салицилфлуорон–ОП-7 представлены в табл. 3.

Таблица 3

Стехиометрические коэффициенты при органических растворителях в конкурирующих реакциях ($C_{\text{Mo}} = 6,24 \cdot 10^{-6} \text{ M}$; $C_{\text{СФ}} = 7,40 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $C_{\text{ОП-7}} = 0,08 \%$; $C_{\text{HCl}} = 0,20 \text{ M}$)

Органический растворитель	Интервал концентраций, %	$b \pm \Delta b (n; \rho)^*$
2-Пропанол	3,5...22	$3,34 \pm 0,08 (12; 0,996)$
Этанол	3,0...14,0	$3,45 \pm 0,14 (11; 0,991)$
	16...22,0	$1,59 \pm 0,07 (4; 0,998)$
Ацетон	6,0...10	$3,51 \pm 0,09 (5; 0,995)$
	11...22	$1,44 \pm 0,07 (7; 0,995)$

* n – число параллельных опытов; ρ – коэффициент корреляции.

Аналитическая химия

Как видно из представленных в табл. 3 результатов, конкурирующая реакция при использовании 2-пропанола является одноступенчатым процессом, а конкурирующие реакции при использовании этанола и ацетона – двухступенчатыми процессами. Стехиометрические коэффициенты для всех исследованных органических растворителей имеют значения, близкие к 3,5. Они совпадают со значением стехиометрического коэффициента для координированного реагента и являются, по-видимому, сольватными числами реагента. Стехиометрические коэффициенты, близкие к 1,5, которые выявляются на вторых линейных участках билогарифмических кривых при более высоких концентрациях этанола и ацетона, являются дополнительными сольватными числами реагента.

Изучение кривых зависимости оптической плотности растворов хелатов от концентрации молибдена в широком диапазоне, полученных для нескольких вариантов определения с использованием ОП-7 и ОП-10 в 0,2 М соляной и 0,2 М серной кислотах, показало следующее. Кривые состоят из двух линейных участков, что подтверждает двухступенчатый характер комплексообразования в исследуемой системе, установленный при переменной концентрации реагента и постоянной концентрации молибдена. Первые линейные участки могут служить градуировочными графиками для спектрофотометрического определения молибдена. Параметры градуировочных графиков представлены в табл. 4.

Таблица 4

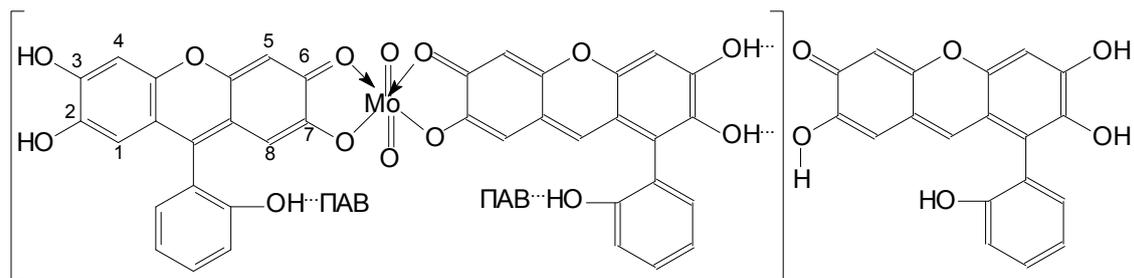
Параметры градуировочных графиков
($C_{\text{сф}} = 9,35 \cdot 10^{-5} \text{М}$; $\lambda = 520 \text{ нм}$; $l = 1 \text{ см}$; $P = 0,95$)

Условия	Интервал линейности	Метрологические характеристики	
		$(\epsilon \pm \Delta\epsilon) \cdot 10^{-5}$	S_r
$C_{\text{ОП-7}} = 0,06 \%$ $C_{\text{HCl}} = 0,2 \text{ М}$	$(0,8 \dots 8,3) \cdot 10^{-6} \text{ М}$	$1,14 \pm 0,16 (n = 11)$	0,013
$C_{\text{ОП-7}} = 0,06 \%$ $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,2 \text{ М}$	$(1,0 \dots 5,0) \cdot 10^{-6} \text{ М}$	$1,18 \pm 0,15 (n = 9)$	0,014
$C_{\text{ОП-10}} = 0,06 \%$ $C_{\text{HCl}} = 0,2 \text{ М}$	$(0,8 \dots 9,4) \cdot 10^{-6} \text{ М}$	$1,14 \pm 0,21 (n = 13)$	0,014

Из результатов, представленных в табл. 4, следует, что градуировочные графики линейны в достаточно широком интервале концентраций молибдена; для варианта с использованием ОП-7 и сернокислой среды этот интервал более узкий, чем для двух других вариантов. По чувствительности определения и воспроизводимости результатов все приведенные варианты практически одинаковы, молярный коэффициент погашения при $\lambda_{\text{max}} = 520 \text{ нм}$ составляет $1,14 \cdot 10^5$ при использовании ОП-7 и ОП-10 в 0,2 М HCl и $1,18 \cdot 10^5$ при использовании ОП-7 в 0,2 М H₂SO₄, относительное стандартное отклонение не превышает 0,014.

Сравнение полученных результатов с данными, представленными в работе [8], показывает, что варианты определения молибдена с неионными ПАВ превосходят варианты с использованием катионных ПАВ по воспроизводимости результатов определения, величина S_r отличается в два с лишним раза. Кроме того, НПРАВ (ОП-7 и ОП-10) по сравнению с КПРАВ более дешевы и доступны, так как применяются в ходе приготовления ряда технологических растворов. Однако методы с использованием КПРАВ, например, цетилпиридиния, несколько более чувствительны, чем методы с использованием ОП-7 и ОП-10, их можно применять при более высокой концентрации минеральных кислот. Преимуществом методов с использованием синтетических ПАВ, как катионных, так и неионных, по сравнению с использованием коллоидных ПАВ, например, желатин, является то, что в первом случае достигаются более низкие значения оптической плотности растворов реагента, так как процесс комплексообразования протекает в более кислой области, поэтому реагент находится в протонированной форме, спектр поглощения которой в меньшей степени по сравнению с молекулярной формой накладывается на спектры поглощения комплексных соединений.

Структуру аналитической формы для спектрофотометрического определения молибдена с салицилфлуороном при использовании ОП-7 можно представить следующим образом:



В квадратных скобках находится стехиометрический нейтральный хелат с соотношением металл : реагент, равным 1 : 2, а во внешней сфере – одна или две молекулы реагента. В целом получается сверхстехиометрический молекулярный хелат типа аддукта, состава $\text{Mo}(\text{СФ})_{3,5}(\text{НПАВ})_2$, в котором молекулы НПАВ связаны с ОН-группами нижнего ароматического кольца координированного реагента водородными связями за счет эфирных атомов кислорода полиоксиэтиленовых звеньев.

Заключение

Комплексообразование в системе молибден (VI) – салицилфлуорон в присутствии неоинных ПАВ (ОП-7 и ОП-10) имеет характерные отличия по сравнению с комплексообразованием в той же системе в присутствии катионных ПАВ (цетилпиридиния и лаурилхолина). Неоинные ПАВ не взаимодействуют со свободным реагентом, но участвуют в процессе хелатообразования, связываясь с ОН-группами нижнего ароматического кольца закомплексованного реагента водородными связями за счет эфирных атомов кислорода полиоксиэтиленовых звеньев. Отличаются интервалы оптимальной кислотности и значения молярных коэффициентов погашения. Однако данные по составу хелатов в обеих системах достаточно близки. В системе с использованием цетилпиридиния в оптимальных условиях образуется хелат состава $\text{Mo}(\text{СФ})_4(\text{ПАВ})_2$, а в системе с использованием ОП-7 образуется смесь нейтральных молекулярных хелатов-аддуктов с соотношениями металл:реагент: ПАВ, равными 1 : 4 : 2 и 1 : 3 : 2. Стехиометрия в исследуемой системе доказана с помощью ряда спектрофотометрических методов исследования состава комплексов, а также по стехиометрическим коэффициентам конкурирующих реакций разрушения хелата гидрофильными органическими растворителями (изучены 2-пропанол, ацетон, этанол).

Найдены оптимальные условия образования комплекса, в частности, оптимальная кислотность хлористоводородной и серной кислот: для HCl 0,075...0,35 М при использовании ОП-7 и 0,05...0,30 М при использовании ОП-10.

Образование комплексного соединения можно использовать для чувствительного спектрофотометрического определения молибдена, $\epsilon_{520} = 1,14 \cdot 10^5$. Градуировочные графики линейны в достаточно широком интервале концентраций молибдена $(0,8...8) \cdot 10^{-6}$ М молибдена. Относительное стандартное отклонение при определении не превышает 0,014, что меньше в 2,5 раза, чем в методе с использованием более дорогостоящих катионных ПАВ.

Литература

1. Назаренко, В.А. Триоксифлуороны / В.А. Назаренко, В.П. Антонович. – М.: Наука, 1973. – 182 с.
2. Изучение равновесий в системе молибден(VI) – фенилфлуорон – органический растворитель / Э.И. Руденко, Е.В. Берестова, Л.О. Иванова и др. // Хим. журнал уральских ун-тов. – Пермь: Изд-во Перм. ун-та, 2002. – Т. 3. – С. 26–33.
3. Назаренко, В.А. Взаимодействие молибдена (6+) с триоксифлуоронами в присутствии ПАВ / В.А. Назаренко, М.М. Новоселова, Ю.М. Чернобережный // Журн. аналит. химии. – 1980. – Т. 35, вып. 12. – С. 2331–2338.
4. Саввин, С.Б. Поверхностно-активные вещества / С.Б. Саввин, Р.К. Чернова, С.Н. Штыков. – М.: Наука, 1991. – 251 с.
5. Иванов, В.М. Взаимодействие молибдена(VI) с пирогаллоловым красным и бромпирогаллоловым красным в присутствии поверхностно-активных веществ / В.М. Иванов, А.М. Мамедова, С.А. Ахмедов // Вестник Моск. ун-та. – Серия 2. Химия. – 2003. – Т. 44, № 4. – С. 253–257.

6. Гамбаров, Д.Г. Спектрофотометрическое изучение комплексообразования в системе Mo(6+) – фенолфталеин – цетилтриметиламмоний бромид / Д.Г. Гамбаров, В.С. Аллахвердиева // Журн. хим. пробл. – 2003. – № 1. – С.65–68.

7. Гамбаров, Д.Г. Спектрофотометрическое исследование комплексообразования молибдена (VI) с пирогалловым красным в присутствии п-полибензолпиридинхлорида в фосфорнокислой среде / Д.Г. Гамбаров, Ф.Г. Халилова, Р.А. Абдуллаев // Химия и хим. технология. – 2004. – Т. 47, вып. 3. – С. 58–60.

8. Равновесие в системе молибден(VI) – салицилфлуорон – КПАВ в сильноокислых средах / Э.И. Руденко, С.Л. Петухова, К.А. Устьянцева, Е.И. Данилина // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2010. – Вып. 3. – № 11 (187). – С. 36–43.

Поступила в редакцию 9 декабря 2011 г.

INFLUENCE OF OXYETHYLIZED ALKYLPHENOLS OP-7 AND OP-10 ON FORMATION OF MOLYBDENUM (VI) SALICYLFLUORONATE

Spectrophotometric methods have been used for the study of non-ionic surfactants influence on formation of molybdenum (VI) salicylfluoronate. It has been shown that the optimal acidity range for hydrochloric acid is 0.075...0.35 M, if OP-7 is used, and 0.05...0.30 M in the presence of OP-10. The analytical form for the spectrophotometric determination of molybdenum is the neutral chelate addition compound with the ratio of metal to reagent to OP-7 equaling 1 : 3.5 : 2, which is characterized by a well-resolved absorption band at 520 nm and molar absorptivity $1.14 \cdot 10^5$. The calibration graphs are linear in a wide interval of molybdenum concentration, for several modifications of determination, with the use of OP-7 and OP-10, or hydrochloric acid and sulfuric acid, while relative standard deviation does not exceed 0.014. The studied methods have been compared to the spectrophotometric determination of molybdenum with the use of cationic surfactants and gelatin.

Keywords: spectrophotometric analysis, molybdenum, salicylfluorone, non-ionic surfactants, OP-7, OP-10, hydrophilic organic solvents, complexation stoichiometry.

Rudenko Eleonora Iosifovna – PhD (Chemistry), Associate Professor, Analytical and Physical Chemistry Subdepartment, Chelyabinsk State University. 129, Br. Kachirinych, Chelyabinsk, 454021.

Руденко Элеонора Иосифовна – кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической и физической химии, Челябинский государственный университет, 454021, г. Челябинск, ул. Бр. Кашириных, 129.

Zaitseva Maria Vyacheslavovna – Undergraduate of Chemical Department, Chelyabinsk State University. 129, Br. Kachirinych, Chelyabinsk, 454021.

Зайцева Мария Вячеславовна – студентка химического факультета, Челябинский государственный университет, 454021, г. Челябинск, ул. Бр. Кашириных, 129.

Tsybulyak Olga Dimitrievna – Undergraduate of Chemical Department, Chelyabinsk State University. 129, Br. Kachirinych, Chelyabinsk, 454021.

Цыбуляк Ольга Димитриевна – студентка Химического факультета, Челябинский государственный университет, 454021, г. Челябинск, ул. Бр. Кашириных, 129.

Danilina Elena Ivanovna – PhD (Chemistry), Associate Professor, Analytical Chemistry Subdepartment. South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Данилина Елена Ивановна – кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: deicu@mail.ru

Физическая химия

УДК 544.41

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И pH НА ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ $\text{FeSO}_4\text{--H}_2\text{O--NaOH--H}_2\text{O}_2$

Р.Р. Клещева, Д.А. Жеребцов, В.Ш. Мирасов, Д.Г. Клещев

Исследованы закономерности фазообразования при окислении в квазистационарных условиях ($\text{pH} = \text{const}$) водных растворов FeSO_4 и (или) суспензий Fe(OH)_2 пероксидом водорода с использованием в качестве щелочного агента гидроксида натрия. Уточнены области pH и температуры преимущественного формирования фаз «ферригидрит», Fe_3O_4 , α -, γ - и δ - FeOOH . Анализируется вопрос о влиянии температуры и величины pH на фазовый и дисперсный составы формирующегося осадка.

Ключевые слова: окисление, FeSO_4 , Fe(OH)_2 , пероксид водорода, фазообразование.

Введение

При окислении водных растворов солей железа (II) и (или) суспензий гидроксида железа (II) (система $\text{Fe(II)R}_n\text{--H}_2\text{O--MeOH--O}_2(\text{O})$; $\text{R}=\text{Cl}^-$, $(\text{NO}_3)^-$, $(\text{SO}_4)^{2-}$; $\text{Me}=\text{Li}^+$, Na^+ , K^+ , $(\text{NH}_4)^+$; $1,5 \leq \text{pH} \leq 14$) формируются нанодисперсные труднорастворимые соединения железа [1–4], нашедшие широкое применение в науке и технике в качестве ионообменных и магнитных материалов, катализаторов химических реакций, неорганических пигментов и др. Фазовый, химический и дисперсный состав образующегося осадка зависит от многочисленных параметров синтеза: температуры и pH реакционной среды [2–11], концентрации ионов железа (II) в растворе или Fe(OH)_2 в суспензии [2, 8, 9], природы аниона соли и катиона щелочного агента [2, 4, 11], скорости подачи окислителя и его активности [6–8] и т. д.

Отметим противоречивость данных [2, 5–7] о том, какие из этих факторов оказывают определяющее влияние на фазовый и дисперсный составы формирующегося продукта, что обусловлено с одной стороны большим различием в значениях параметров, при которых проводились эксперименты, а с другой – существенным отклонением режимов окисления от стационарных условий. Целью данной работы являлось уточнение закономерностей фазо- и кристаллообразования при окислении водных растворов FeSO_4 и (или) суспензий Fe(OH)_2 при квазипостоянных значениях температуры и pH реакционной среды с использованием в качестве щелочного и окисляющего агентов NaOH и H_2O_2 , соответственно (система $\text{FeSO}_4\text{--H}_2\text{O--NaOH--H}_2\text{O}_2$).

Экспериментальная часть

Исходными реагентами служили водные растворы сульфата железа (II) (раствор предварительно восстанавливали железным порошком), гидроксида натрия и пероксида водорода с концентрациями 1,0; 4,8 и 1,2 моль/л, соответственно. Все реактивы имели квалификацию «х.ч.». Окисление растворов сульфата железа (II) и (или) суспензий гидроксида железа (II) проводили в цилиндрическом реакторе объемом 1 дм³, снабженном перемешивающим устройством, системами электронагрева и термостатирования (± 2 °C), дозирования в непрерывном режиме растворов NaOH и H_2O_2 и измерения pH среды.

В реактор заливали расчетное количество раствора FeSO_4 , нагревали до заданной температуры и подачей раствора NaOH достигали необходимого значения pH реакционной среды¹ (pH=4,0; 5,5; 7,0; 8,5; 9,0; 10,5; 13,0). После этого в реактор начинали с постоянной скоростью дозировать раствор H_2O_2 , а в интервале $4,0 \leq \text{pH} \leq 9,0$ для поддержания квазипостоянного значения pH

¹ Время достижения заданного значения pH не превышало 3 мин.

($\pm 0,25$ ед.) и раствор NaOH. В некоторых опытах, проведенных при $\text{pH} > 5,5$, делали отборы исходной (гидроксид железа (II)) и промежуточных суспензий, из которых фильтрацией выделяли твердую фазу. Средняя скорость окисления ионов железа (II) составляла ($12,5 \pm 0,5$) ммоль/л·мин, суммарная концентрация Fe(II) и Fe(III) в окисленной суспензии – ($0,50 \pm 0,02$) моль/л; температуру и величину pH реакционной среды варьировали от 20 °С до 85 °С и от 4,0 до 13,0 единиц, соответственно. По окончании процесса окисления осадок отделяли на воронке Бюхнера от маточного раствора, отмывали водой до отсутствия в фильтрате сульфат-ионов, высушивали до постоянной массы при 50 °С и измельчали.

Фазовый и дисперсный состав образцов контролировали методами рентгенофазового анализа² (РФА; рентгеновский аппарат ДРОН-4М, фильтрованное $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -излучение) и трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ; электронный микроскоп УЭВМ-100К), химический состав – методами объемного химического анализа и термогравиметрии (прибор синхронного термического анализа Netzsch 449С “Jupiter”). Средний размер кристаллов d образующегося осадка рассчитывали по формуле Селякова–Шерера [12], исходя из физического уширения дифракционных максимумов $\Delta 2\theta$.

Результаты исследования и обсуждение

Выпадение осадка гидроксида железа (II) визуально фиксировалось при $\text{pH} \geq 5,5$, что согласуется с результатами [13]. С ростом величины pH от 5,5 до 9,0 в суспензии увеличивалась массовая доля $\text{Fe}(\text{OH})_2$, а ее цвет изменялся от светло-голубого до темно-синего. По данным РФА и ТЭМ, исходные образцы $\text{Fe}(\text{OH})_2$ были рентгеноаморфны и представляли собой плотные агрегаты размером до 5 мкм (рис. 1, а).

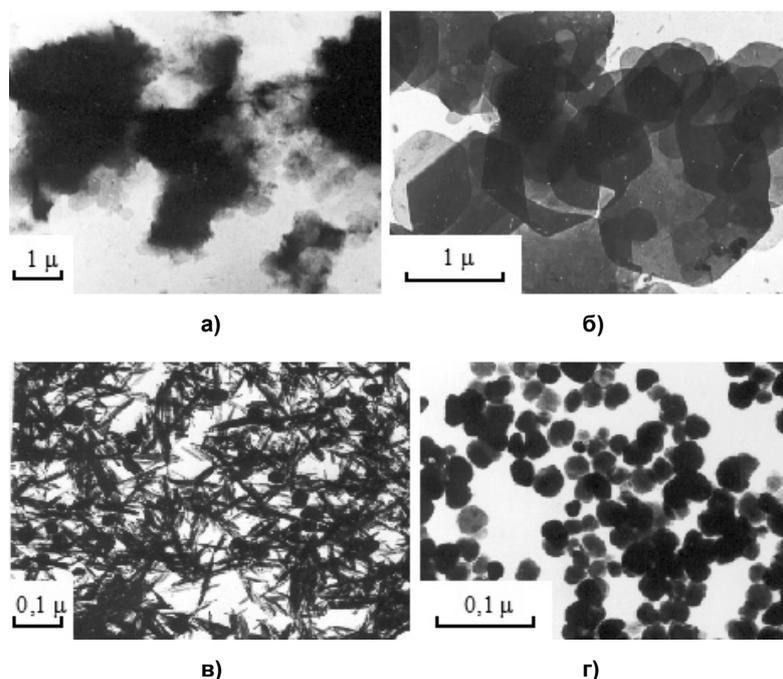


Рис. 1. Микрофотографии образцов $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (7,5; 85) (а), «зеленой ржавчины II» (7,5; 85) (б), а также конечных продуктов окисления $\alpha\text{-FeOOH}$ (7,5; 50) (в) и Fe_3O_4 (9,0; 50) (г). В скобках указаны условия получения образцов (pH; t, °С)

При окислении сразу же после начала подачи H_2O_2 наблюдалось образование осадка ($\text{pH} = 4,0$), либо изменение цвета суспензии $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ($\text{pH} \geq 5,5$). Следует отметить характерный темно-зеленый цвет промежуточных отборов суспензий, полученных в интервале значений pH от 5,5 до 8,5.

² Для съемки рентгенограмм конечные продукты синтеза брали в виде порошка, а отборы твердых фаз из исходной и промежуточных суспензий – в виде густых паст, которые помещали в кювету и (для предотвращения их окисления) заклеивали тонкой лавсановой пленкой.

По данным РФА и ТЭМ в данном интервале pH, соответствующем частичному осаждению железа (II) из раствора $FeSO_4$, в процессе окисления формируется промежуточное соединение с пластинчатой формой кристаллов (рис. 1, б), которое из сопоставления полученных рентгенографических данных с [2, 14, 15], можно идентифицировать как «зеленая ржавчина II», представляющее собой сульфат-окси-гидроксид железа (II, III).

Из данных РФА конечных продуктов окисления можно сделать вывод о том, что в данной системе в зависимости от температуры и величины pH могут образовываться (в индивидуальном виде, или смеси фаз) достаточно хорошо кристаллизованные оксигидроксиды железа (III) α -, γ - и δ -модификаций, оксид железа (II, III) состава Fe_3O_4 , а также практически рентгеноаморфная фаза (на рентгенограммах присутствует один, а в лучшем случае, три сильно уширенных рефлекса с межплоскостными расстояниями 0,253; 0,223; 0,1475 нм), которую по данным [2] можно идентифицировать как «ферригидрит», характеризующийся, согласно [16], эмпирическим составом $Fe_2O_3 \cdot 0,42SO_3 \cdot 2H_2O$. Зависимость фазового состава осадка от параметров окисления представлена на рис. 2, на котором в координатах температура – pH отражены области преимущественного формирования вышеуказанных фаз. Полученные нами данные во многом близки с опубликованными в [5], однако, отличаются от них наличием областей формирования фаз δ - $FeOOH$ и «ферригидрит». По-видимому, это объясняется тем, что в наших опытах за счет применения пероксида водорода достигались более высокие средние скорости окисления растворов (суспензий) железа (II), чем в [5], где в качестве окислителя использовался кислород воздуха.

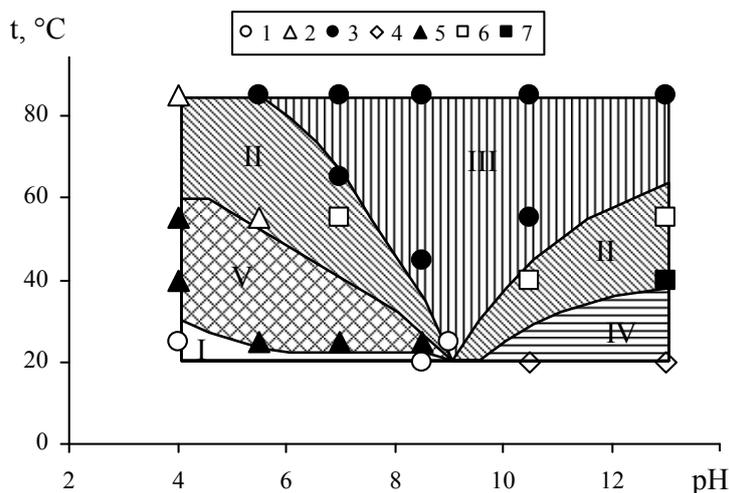
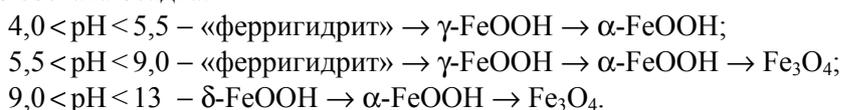


Рис. 2. Зависимость фазового состава осадка, образующегося в системе $FeSO_4-H_2O-NaOH-H_2O_2$, от температуры t и величины pH реакционной среды: 1 – «ферригидрит», 2 – α - $FeOOH$, 3 – Fe_3O_4 , 4 – δ - $FeOOH$, 5 – α - + γ - $FeOOH$, 6 – α - $FeOOH$ + Fe_3O_4 , 7 – α - + δ - $FeOOH$. I–V – области формирования фаз «ферригидрит», α - $FeOOH$, Fe_3O_4 , δ - и γ - $FeOOH$ соответственно

Из рис. 2 следует, что фаза α - $FeOOH$ образуется во всем исследованном интервале pH; Fe_3O_4 – при $pH \geq 5,5$; «ферригидрит» – при $pH < 9,0$; δ - $FeOOH$ – при $pH > 9,0$; фаза γ - $FeOOH$ – в интервале pH от 4,0 до 9,0. С ростом температуры наблюдается следующие закономерные изменения фазового состава осадка:



По данным ТЭМ для каждой из вышеуказанных фаз присуща определенная морфология кристаллов, средний размер которых зависит от параметров проведения процесса окисления. В частности, образцы «ферригидрита» имеют ярко выраженную глобулярную структуру с размером глобул 2–3 нм, которые связаны друг с другом в плотные агрегаты размером до 5 мкм. Фазы Fe_3O_4 (рис. 1, г) и δ - $FeOOH$ имеют изометричную (близкую к сферической) форму кристаллов. Для кристаллов α - и γ - $FeOOH$ характерны соответственно игольчатая (рис. 1, в) и пластинчатая

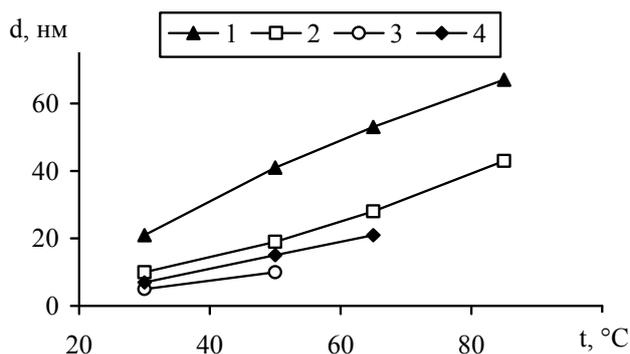


Рис. 3. Зависимость среднего размера кристаллов d , образующихся в системе $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{O-NaOH-H}_2\text{O}_2$ при фиксированной величине pH реакционной среды от температуры t : 1 – Fe_3O_4 (pH=9,0), 2 – $\alpha\text{-FeOOH}$ (pH=5,5), 3 – $\gamma\text{-FeOOH}$ (pH=5,5), 4 – $\delta\text{-FeOOH}$ (pH=5,5)

ростовые формы. На дифрактограммах образцов, полученных при фиксированной величине pH, с ростом температуры наблюдалось уменьшение полуширины $\Delta 2\theta$ рефлексов соответствующих фаз, свидетельствующее об увеличении среднего размера d их кристаллов (рис. 3), что подтверждается и результатами ТЭМ-исследований.

Обнаруженные зависимости фазового состава и среднего размера кристаллов осадка, формирующегося в системе $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{O-NaOH-H}_2\text{O}_2$, от параметров процесса окисления согласуются с результатами исследований [2, 4, 5, 8, 11] и свидетельствуют о том, что рост кристаллов при окислении водных растворов солей железа (II) и (или) суспензий

гидроксида железа (II) протекает в условиях высоких пересыщений. Следствием этого является малый размер кристаллов, их высокая дефектность, образование фаз с неупорядоченной кристаллической структурой: $\delta\text{-FeOOH}$ и «ферригидрита».

Из сопоставления зависимости фазового состава формирующегося осадка от величины pH реакционной среды (горизонтальные сечения на рис. 2) с литературными данными о состоянии ионов железа (II) и железа (III) в растворе [13, 17] следует, что экспериментально установленные границы диапазонов pH не случайны и связаны с изменением степени гидролиза, а, следовательно, и реакционной способности гидроксиоаквакомплексов железа (II, III). Действительно, по данным [13, 17], ионы железа (II) в водных растворах в зависимости от величины pH присутствуют в виде гидроксиоаквакомплексов (ГАК) общего состава $\{[\text{Fe}(\text{OH})_n]_{aq}\}^{2-n}$, причем ГАК с $n=0$ образуется в интервале $1,5 < \text{pH} < 9,0$ (максимальная концентрации достигается при $\text{pH} \approx 5$); ГАК с $n=1$ – в интервале $4,5 < \text{pH} < 12,0$ (максимальная концентрация – при $\text{pH} \approx 7$); ГАК с $n=2$ – в интервале $6,5 < \text{pH} < 14,0$ (максимальная концентрация – при $\text{pH} \approx 9$) и ГАК с $n=3$ при $\text{pH} > 8,0$. Квантово-химические расчеты, проведенные в [18], показали, что с увеличением n у ГАК железа (II) происходит как монотонное понижение энергии низшей вакантной $7a_{1g}$ -подобной орбитали, так и уменьшение энергетического интервала запрещенной зоны ΔE_g . Вследствие этого возрастает реакционная способность ГАК, что, проявляется в увеличении константы скорости реакции окисления с ростом величины pH.

Вышеуказанные зависимости концентрации ГАК от величины pH позволяют объяснить наблюдающийся эффект резкого снижения температуры образования фазы Fe_3O_4 вблизи $\text{pH}=9,0$. В этом случае ионы железа (II) в растворе преимущественно присутствуют в виде гидроксиоаквакомплексов $\{[\text{Fe}(\text{OH})_2]_{aq}\}^0$, при окислении которых, как показано в [4, 6], могут образовываться биядерные кристаллообразующие комплексы (КОК) $\{\text{Fe}(\text{III})_2(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}^0$ (КОК-1) и $\{\text{Fe}(\text{II})\text{Fe}(\text{III})(\text{OH})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}^0$ (КОК-2). При поликонденсации КОК-1 и КОК-2 в соотношении 1:2 формируется структурный мотив кристаллической решетки фазы Fe_3O_4 [6].

Поскольку образование тех или иных форм ГАК железа (III) определяется полнотой (величиной n) протекания реакции гидролиза:



а величина n симбатно изменяется с ростом температуры и pH [17], то при низких значениях температур и (или) pH реакционной среды следует ожидать присутствия в растворе наряду с электронейтральными $\{[\text{Fe}(\text{OH})_3]_{aq}\}^0$ и положительно заряженных гидроксиоаквакомплексов железа (III) составов $\{[\text{Fe}(\text{OH})]_{aq}\}^{2+}$ или $\{[\text{Fe}(\text{OH})_2]_{aq}\}^+$. Переход этих комплексов из раствора в конденсированное состояние в силу электронейтральности образующихся кристаллов должен сопровождаться одновременным встраиванием в кристаллическую решетку и анионов раствора (сульфат-ионов), что и предопределяет формирование сульфат-оксигидроксида железа (III) – «ферригидрита».

Выводы

Уточнены зависимости фазового состава и размера кристаллов осадка, формирующегося в системе $FeSO_4-H_2O-NaOH-H_2O_2$ от температуры и величины pH реакционной среды. Выявлены области значений параметров, при которых преимущественно образуются фазы «ферригидрит», Fe_3O_4 , α -, γ - и δ - $FeOOH$. Установлена взаимосвязь между химическим составом формирующегося осадка и состоянием ионов железа (II, III) в растворе.

Литература

1. Реми, Г. Неорганическая химия / Г. Реми. – М.: Мир, 1974. – Т. 2. – 775 с.
2. Гипергенные окислы железа / под ред. Н.В. Петровской. – М.: Наука, 1975. – 206 с.
3. Domingo, C. Morphological Properties of α - $FeOOH$, γ - $FeOOH$ and Fe_3O_4 Obtained by Oxidation of Aqueous Fe (II) Solutions / C. Domingo, R. Rodriguez-Chemente, M. Bleza // J. Colloid and Interface Sci. – 1994. – Vol. 165, № 1. – P. 244–252.
4. Клещев, Д.Г. Влияние среды на фазовые и химические превращения в дисперсных системах / Д.Г. Клещев, А.И. Шейнкман, Р.Н. Плетнев. – Свердловск: УрО АН СССР, 1990. – 248 с.
5. Kijama, M. Conditions for the formation of Fe_3O_4 by the air oxidation of $Fe(OH)_2$ suspensions / M. Kijama // Bull. Chem. Soc. Japan. – 1974. – Vol. 47, № 7. – P. 1646.
6. Закономерности фазообразования в системе $Fe(OH)_2-H_2O-O_2$ / Н.Г. Краснобай, Ю.Г. Распопов, Д.Г. Клещев и др. // Журн. неорганической химии. – 1986. – Т. 31, № 9. – С. 2215.
7. Feitknecht, W. Uber die Oxidation von festen Hydroxyverbindungen des Eisens in wabrigen Losungen / W. Feitknecht // Zs. Electrochem. – 1959. – Bd. 63, № 1. – S. 64.
8. Влияние параметров синтеза на фазообразование в системе $FeSO_4-H_2O-H^+/OH^-O_2$ ($3,5 \leq pH \leq 13,0$) / Р.Р. Клещева, А.В. Толчев, Д.Г. Клещев и др. // Журн. прикладной химии. – 2003. – Т. 76, № 9. – С. 1419–1423.
9. Datta, N.C. Chemistry of iron (III) oxides and oxyhydroxides / N.C. Datta // J. Sci. Industr. Res. – 1981. – Vol. 40, № 9. – P. 571.
10. Detourney, V. Etude de l'oxydation par aeration de $Fe(OH)_2$ en milieu chlorure / V. Detourney, R. Derie, M. Chodsi // Zs. anorg. allgem. Chem. – 1976. – Bd. 427, № 3–4. – S. 265.
11. Kijama, M. Iron compounds formed by the aerial oxidation of ferrous salt solutions / M. Kijama, T. Takada // Bull. Chem. Soc. Japan. – 1972. – Vol. 45, № 10. – P. 1923.
12. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев. – М.: Металлургия, 1982. – 632 с.
13. Инцкирвели, Л.Н. Изучение гидролиза железа (II) методом ионного обмена / Л.Н. Инцкирвели, И.В. Колосов, Г.М. Варшал // Журн. неорганической химии. – 1975. – Т. 20, № 9. – С. 2388.
14. Misawa, T. The mechanism of formation of iron oxides and oxyhydroxides in aqueous solutions at room temperatures / T. Misawa, K. Hashimoto, S. Shimodaria // Corrosion Sci. – 1974. – Vol. 4, № 2. – P. 131.
15. Bernal, J.D. The oxides and hydroxides of iron and their structural interrelationships / J.D. Bernal, D.R. Dasgupta, A.S. Mackay // Clay Miner. Bull. – 1959. – Vol. 4, № 21. – P. 15.
16. Temperature and pH effect on composition of a precipitate formed in $FeSO_4-H_2O-H^+/OH^-H_2O_2$ system / A.V. Tolchev, R.R. Bagautdinova, D.G. Kleshev, V.Yu. Pervushin // Materials Chem. Phys. – 2002. – Vol. 74, № 1. – P. 336–339.
17. Назаренко, В.А. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах / В.А. Назаренко, В.П. Антонович, Е.М. Невская. – М.: Атомиздат, 1979. – 192 с.
18. Багаутдинова, Р.Р. Физико-химические процессы в неорганических системах: сб. науч. тр. / Р.Р. Багаутдинова, Д.Г. Клещев, А.Л. Ивановский. – Екатеринбург: УрО РАН, 1996. – С. 35.

Поступила в редакцию 16 сентября 2011 г.

EFFECT OF TEMPERATURE AND pH ON THE PHASE FORMATION IN SYSTEM $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{O-NaOH-H}_2\text{O}_2$

It was explored solid phase formation processes during oxidation of FeSO_4 solutions and (or) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ suspensions with hydrogen peroxide under quasistationary base condition (initial NaOH additions until fixed pH value for every run). On pH-temperature diagram experimentally described fields of formation of “ferrihydrite”, Fe_3O_4 , α -, γ - and δ - FeOOH . Phase and particle size dependence on pH and temperature are discussed.

Keywords: oxidation, FeSO_4 , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, hydrogen peroxide, phase formation.

Klescheva Regina Raisovna – Researcher, Ltd. “The Scientific research institute Pigmentary materials”, 3, Kaslinskaya street, Chelyabinsk, 454092.

Клещева Регина Раисовна – научный сотрудник, ООО «Научно-исследовательский институт пигментных материалов», 454092, г. Челябинск, ул. Каслинская, 3.

E-mail: dgk@susu.ac.ru

Zherebtsov Dmitriy Anatolyevich – Ph.D. (Chemistry), Associate Professor, Physical Chemistry Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Жеребцов Дмитрий Анатольевич – кандидат химических наук, доцент, кафедра физической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: zherebtsov_da@yahoo.com

Mirasov Vadim Shafikovich – graduate student, General and Experimental Physics Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Мирасов Вадим Шафикович – аспирант, кафедра общей и экспериментальной физики, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: mirasov@gmail.com

Kleshev Dmitriy Georgievich – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, General and Experimental Physics Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Клещев Дмитрий Георгиевич – доктор химических наук, профессор, кафедра общей и экспериментальной физики, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: dgk@susu.ac.ru

ВЛИЯНИЕ КАЛЬЦИЯ И БАРИЯ НА ПОВЕДЕНИЕ ВОДЫ В НАТРИЕВОМ БОРОСИЛИКАТНОМ СТЕКЛЕ

В.Е. Еремяшев, Л.А. Шабунина, Т.П. Салова

Методами колебательной спектроскопии изучено влияние катионов кальция и бария на растворимость воды в натриевом боросиликатном стекле. Установлены водные формы, образующиеся в стеклах при их взаимодействии с водой, и показано влияние структурных факторов на поведение воды в стеклах изученных составов.

Ключевые слова: боросиликатные стекла, вода, структура, спектроскопия.

Введение

В настоящее время появились данные о значительных недостатках матриц на основе боросиликатных стекол для иммобилизации радиоактивных отходов. Несмотря на отмечаемые всеми достоинства, такие как высокая радиационная устойчивость и простая технология производства этих матриц [1, 2], на первый план вышли их недостаточно высокая химическая, термическая и гидротермальная устойчивость при длительном хранении [1, 3–5]. Решение проблемы повышения гидротермальной устойчивости матриц требует дополнительного исследования поведения модельных боросиликатных стекол при взаимодействии с водой. С целью выявления факторов, определяющих устойчивость боросиликатных стекол при гидротермальном воздействии, нами было исследовано влияние замещения натрия кальцием и барием в составе боросиликатных стекол на поведение воды в этих стеклах при их высокотемпературном насыщении.

Экспериментальная часть

В работе были синтезированы и изучены безводные и водосодержащие стекла, в составе которых катионы натрия частично замещались катионами кальция и бария (табл. 1). Синтез проводился из реактивов SiO₂ квалификации «ч.д.а.», B₂O₃ квалификации «о.с.ч.», CaO, BaO и Na₂CO₃ квалификации «х.ч.». Исходные реактивы, взятые в соответствующих пропорциях, тщательно перемешивали в фарфоровой ступке со спиртом, просушивали при температуре 100–150 °С и плавил в платиновом тигле в электрической печи с нихромовым нагревателем при температуре 1200 °С или с нагревателями из карбида кремния при температуре 1350 °С (стекла с высоким содержанием кальция и бария). Синтез водосодержащих стекол проводился в платиновых ампулах объемом 1 см³ закалкой расплава. Предварительно наплавленное стекло измельчалось, и навеска полученной шихты помещалась внутрь ампулы вместе с дистиллированной водой. Опыты проводились на высокотемпературной газовой многоампульной установке с внутренним нагревом и специальным устройством для быстрого сброса давления [6]. Продолжительность опытов составляла 4 часа, в течение которых поддерживалась температура (1000±10) °С и давление (1500±50) бар. Закалка полученного водосодержащего расплава производилась резким сбросом температуры и давления. Для исключения влияния внешних факторов во время опытов проводился весовой контроль герметичности ампул. Вывод об однородности полученных водосодержащих стекол был сделан после их оптического обследования с помощью микроскопа.

Таблица 1

Химический состав синтезированных стекол

№	Образец	Состав	Содержание компонентов, мас.%				
			Na ₂ O	CaO	BaO	B ₂ O ₃	SiO ₂
1	4Na	0,25Na ₂ O·0,25B ₂ O ₃ ·0,5SiO ₂	0,246	–	–	0,277	0,477
2	2Na2Ca	0,125Na ₂ O·0,125CaO·0,25B ₂ O ₃ ·0,5SiO ₂	0,125	0,113	–	0,279	0,483
3	2Na2Ba	0,125Na ₂ O·0,125BaO·0,25B ₂ O ₃ ·0,5SiO ₂	0,104	–	0,258	0,234	0,404

Общее содержание воды в полученных стеклах определялось по изменению их массы при прокаливании в платиновых микротиглях при температуре 1000 °С в печи с нихромовым нагревателем. Распределение воды между ее формами, образующимися в полученных водосодержащих стеклах, было изучено методом ИК-спектроскопии в ближней области. Изучение и сравнение особенностей строения исходных безводных и водосодержащих стекол было выполнено методами ИК-спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР). Для регистрации ИК и спектров КР из образцов стекол были изготовлены плоскопараллельные пластины толщиной 0,2–0,5 мм, которые были отшлифованы и отполированы с двух сторон. ИК-спектры пропускания регистрировались на однолучевом ИК Фурье-спектрометре Nexus 870 в диапазонах 400–2000 см⁻¹ и 4000–8000 см⁻¹ (область составных частот и обертонов фундаментальных колебаний молекулярной воды и ОН групп). Для накопления и первичной обработки спектров было использовано программное обеспечение OMNIC. Для регистрации спектров комбинационного рассеяния в интервале от 300 до 1100 см⁻¹ использовался спектрометр iHR 320 Labram с микроскопом Olimpus BX41. Возбуждение спектров производилось гелий-неоновым лазером ($\lambda = 632,8$ нм). Спектры были получены в результате сложения 30 сканов со временем экспозиции каждого отдельного скана 30 секунд. Для выявления формы полос и определения их интенсивности были выполнены процедуры вычитания фона и разложения полос на линии гауссовской формы.

Результаты и их обсуждение

Установлено, что максимальная растворимость воды в натриевом боросиликатном стекле, выбранного для исследования состава, составляет 12,9 мас. % (табл. 2). При замещении натрия катионами кальция и бария в составе стекла наблюдается снижение растворимости воды: до 9,1 мас. % в кальцийсодержащем стекле и до 8,6 мас. % – в барийсодержащем стекле.

Таблица 2

Характеристика полос в ИК-спектрах синтезированных водосодержащих стекол

Образец	H ₂ O, мас. %	Положение максимума, см ⁻¹							
		4550–4590		4710–4730		5080–5120		5200–5220	
		A	A*	A	A*	A	A*	A	A*
4Na	12,9	0,073	36,6	0,039	7,6	0,080	33,4	0,108	22,3
2Na2Ca	9,1	0,098	45,5	0,066	13,4	0,082	25,3	0,109	15,8
2Na2Ba	8,6	0,061	36,1	0,051	15,5	0,065	28,3	0,108	20,1

A – линейная интенсивность полос, A* – интегральная интенсивность полос.

В ИК-спектрах пропускания в ближней области полученных водонасыщенных стекол наблюдаются три полосы поглощения с максимумами около 5200–5220, 4710–4730 и 4550–4590 см⁻¹ (рис. 1). При замещении натрия катионами кальция и бария прослеживается снижение относительной интенсивности полос 4550–4590 и 5200–5220 см⁻¹ и рост относительной интенсивности полосы 4710–4730 см⁻¹.

Полоса 5200–5220 см⁻¹, доминирующая в спектрах всех стекол, характерна для водосодержащих силикатных стекол. Она обусловлена колебаниям связей в молекуле воды [7], и ее присутствие в ИК-спектрах связано с тем, что часть воды в стеклах находится в молекулярной форме. Асимметрия этой полосы со стороны низких частот связана с влиянием межмолекулярного взаимодействия молекул воды между собой и с элементами анионной структуры стекла. В результате разложения полоса 5200–5220 см⁻¹ на линии гауссовской формы были выявлены два ее компонента, соответствующие «связанной» и «свободной» воде в молекулярной форме в силикатной части структуры стекол. Присутствие полосы 4710–4730 см⁻¹ в ИК-спектрах ранее изученных боратных стекол, гидратировавшихся при длительном хранении на воздухе, позволило нам приписать эту полосу в спектрах синтезированных боросиликатных стекол воде, растворенной в молекулярной форме в боратной части их структуры. Структурная интерпретация третьей полосы поглощения с максимумом вблизи 4550–4590 см⁻¹ хорошо установлена [7]. Данная полоса обусловлена колебаниями Si–ОН групп в силикатной части структуры стекол. Процесс образования этих гидроксильных групп, как правило, связан или с разрывом мостиковых связей Si–O–Si и деполимеризацией структуры стекла, или с протонно-катионным обменом [8]. В работе [9] было сделано предположение о том, что вероятность образования в структуре щелочно-

боратных стекол связанных гидроксильных групп мала. Это объясняет отсутствие в спектрах исследованных боросиликатных стекол полос, связанных с гидроксильными группами в боратной части структуре стекол.

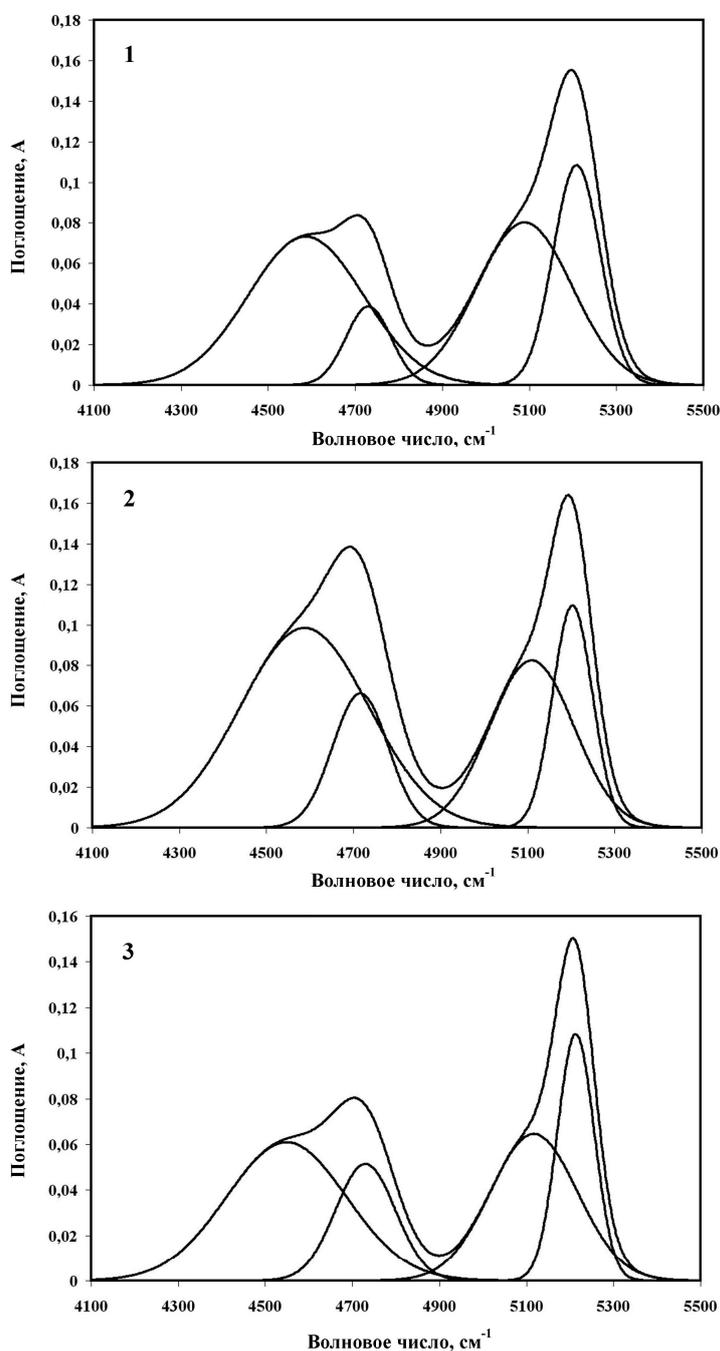


Рис. 1. ИК-спектры пропускания водосодержащих стекол.
Номера образцов соответствуют табл. 1

Наблюдаемое изменение интенсивности обсуждаемых полос (см. табл. 2) указывает на то, что уменьшение растворимости воды в кальций и барийсодержащих стеклах происходит за счет воды, связанной с силикатными единицами структуры стекол. По линейным и интегральным интенсивностям полос в ИК-спектрах полученных стекол было определено соотношения воды в молекулярной и гидроксильной форме. В результате установлено, что в кальцийсодержащем стекле изменение содержания воды связано с уменьшением ее доли только в молекулярной форме, а снижение содержания воды в барийсодержащем стекле происходит как за счет воды в молекулярной форме, так и за счет гидроксильных групп.

Ранее в работе [10] по результатам анализа ИК- и КР-спектров безводных стекол нами был сделан вывод о том, что при замещении натрия катионами кальция и бария в структуре натриевого боросиликатного стекла $0,25\text{Na}_2\text{O}-0,25\text{B}_2\text{O}_3-0,5\text{SiO}_2$ имеет место уменьшение доли мостиковых связей Si–O–Si и B–O–B. Это происходит за счет разрыва этих связей с формированием немостиковых связей Si–O– и B–O– в составе силикатных структурных единиц и метаборатных треугольников $\text{BO}_{2/2}\text{O}$. Это способствует значительному обособлению боратной части структуры стекла, приводит к уменьшению степени полимеризованности его силикатной части. Сопоставление ИК- и КР-спектров синтезированных нами исходных безводных и водонасыщенных стекол (рис. 2 и 3) выявило, что процесс взаимодействия с водой не оказывает значительного влияния на структуру данных стекол. Наблюдаемое в спектрах изменение формы и интенсивности полос обусловлено увеличением разброса значений длин и углов мостиковых и немостиковых связей без изменения доли основных структурных единиц. Это является следствием того, что значительная часть воды растворяется в стекле в молекулярной форме и не оказывает влияния на структуру стекла. В образовании гидроксильных групп участвует меньшая часть растворенной воды, причем формирование Si–OH групп не приводит к заметным изменениям сетки стекла. Это объясняется тем, что их образование происходит не только за счет разрыва мостиковых связей, но и за счет протонно-катионного обмена с участием уже существующих немостиковых атомов кислорода, координированных катионами натрия, кальция и бария.

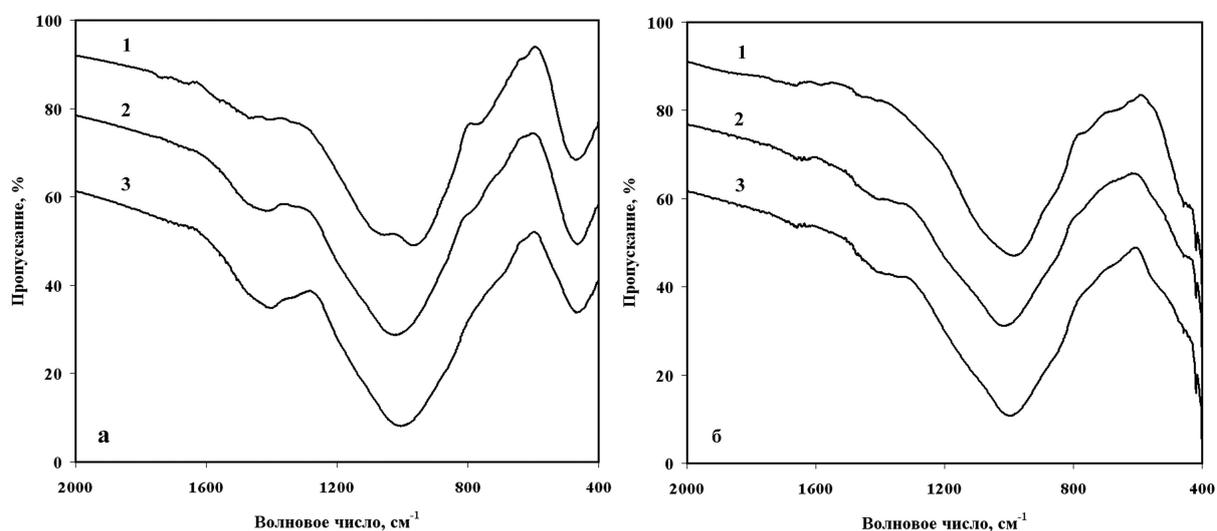


Рис. 2. ИК-спектры исходных (а) и водонасыщенных (б) стекол. Номера образцов соответствуют табл. 1

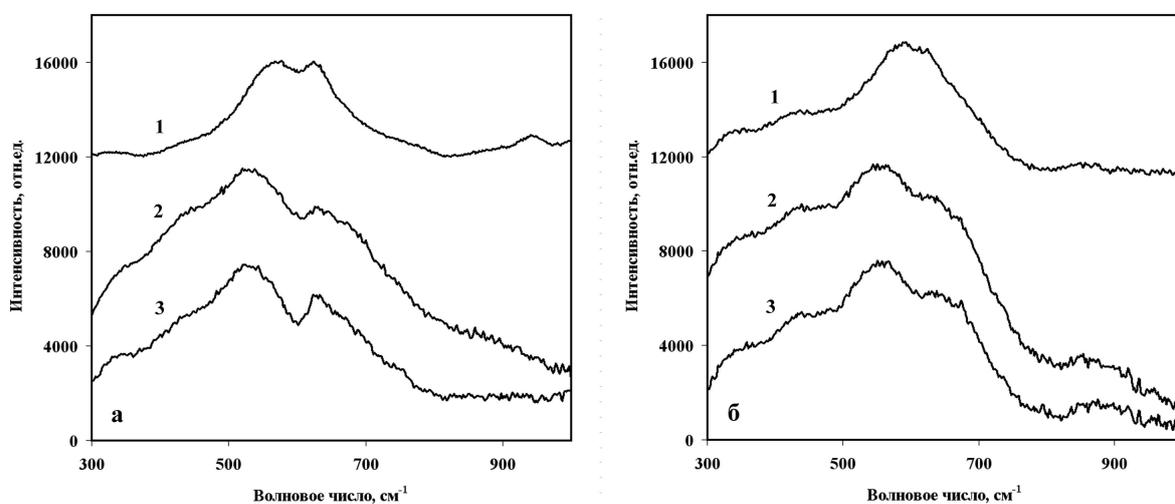


Рис. 3. Спектры КР исходных (а) и водонасыщенных (б) стекол. Номера образцов соответствуют табл. 1

Заключение

В боросиликатных стеклах при замещении натрия кальцием и барием наблюдается уменьшение растворимости воды в стекле, что обусловлено отличием анионной структуры натриевого и кальций- и барийсодержащих боросиликатных стекол. В полученных водосодержащих боросиликатных стеклах присутствуют гидроксильные группы и вода в молекулярной форме. Гидроксильные группы представлены только Si–ОН группами, а молекулярная вода – двумя разновидностями, которые связаны с силикатными и боратными структурными единицами стекол. Изменение растворимости воды в исследованных стеклах происходит за счет уменьшения ее содержания в силикатной части их структуры. В кальцийсодержащем стекле это происходит за счет уменьшения доли воды в молекулярной форме, а в барийсодержащем стекле – за счет воды в молекулярной форме и гидроксильных групп.

Работа выполнена при поддержке междисциплинарного проекта УрО РАН, гранта РНП (2.1.1/10727), РФФИ (гранты 10–05–96029–р_урал_а, 12–05–00293–а) и в рамках контракта на выполнение поисковых научно-исследовательских работ для государственных нужд № П–735.

Литература

1. Hench, L.L. High level waste immobilization forms / L.L. Hench, D.E. Clark, J. Campbell // Nuclear and Chemical waste management. – 1984. – Vol. 5. – P. 149–173.
2. Стефановский, С.В. Характеристика стеклокристаллического материала, полученного при остекловывании имитатора железосодержащих высокоактивных отходов в холодном тигле / С.В. Стефановский, Б.С. Никонов, Дж.К. Марра // Физика и химия стекла. – 2007. – № 6. – С. 798–810.
3. Экспериментальная и техническая петрология / Е.Н. Граменицкий, А.Р. Котельников, А.М. Батанова и др. – М.: Научный Мир, 2000. – 416 с.
4. Ferrand, K. Water diffusion in the simulated French nuclear waste glass SON 68 contacting silica rich solutions: experimental and modeling / K. Ferrand, A. Abdelouas, B. Grambow // Journal of Nuclear Materials. – 2006. – Vol. 355, № 1–3. – P. 54–67.
5. Water penetration mechanisms in nuclear glasses by X-ray and neutron reflectometry / D. Rebis-coul, F. Rieutord, F. Ne et al. // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2007. – Vol. 353. – P. 2221–2230.
6. Эпельбаум, М.Б. Многоампульная установка высокого газового давления с револьверным устройством для быстрой закалки / М.Б. Эпельбаум, М.А. Иванов, Е.В. Фокеев // Очерки физико-химической петрологии. – М.: Наука. – 1991. – Вып. 17. – С. 141–44.
7. Stolper, E.M. The specification of water in silicate melts / E.M. Stolper // Geochim. et Cosmo-chim. Acta. – 1982. – Vol. 46, № 12. – P. 2609–2620.
8. Simakin, A.G. Mechanism of water solubility in glasses albite-netheline system / A.G. Simakin, V.E. Eremiashev, T.P. Salova // Mineralogy and Petrology. – 2010. – Vol. 99, № 3–4. – P. 279–285.
9. Shelby, J.E. Diffusion and solubility of water in alkali borate glasses / J.E. Shelby // Phys. Chem. Glasses. – 2003. – Vol. 44, № 2. – P. 106–112.
10. Еремяшев, В.Е. Изучение влияния замещения катиона натрия катионами щелочноземельных металлов на структуру боросиликатных стекол / В.Е. Еремяшев, А.А. Осипов, Л.М. Осипова // Стекло и керамика. – 2011. – № 7. – С. 3–7.

Поступила в редакцию 21 мая 2011 г.

EFFECT OF CALCIUM AND BARIUM ON THE BEHAVIOR OF WATER IN SODIUM BOROSILICATE GLASS

The effect of alkaline earth cations on the solubility of water in the sodium borosilicate glasses was investigated by the methods of vibrational spectroscopy. The water's forms were established in the syntheses hydrous glasses. Influence of the structural factors on the behavior of water in the glasses studied compositions was shown.

Keywords: borosilicate glasses water structure spectroscopy.

Физическая химия

Eremyashev Viatcheslav Evgenevich – PhD (Geo&Min), Head of subdepartment, Physical subdepartment. South Ural State University. 16, Turgeneva street, Zlatoust, 456200.

Еремяшев Вячеслав Евгеньевич – кандидат геолого-минералогических наук, заведующий кафедрой, кафедра физики, Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Златоусте. 456200, г. Златоуст, ул. Тургенева, 16.

E-mail: vee-zlat@mineralogy.ru

Shabunina Lubov Alexandrovna – Scientist, Department of research, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Шабунина Любовь Александровна – научный сотрудник, Управление научных исследований, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: l_shabunina@mail.ru

Salova Tamara Pavlovna – Scientist, Institute of Experimental Mineralogy, Russian Academy of Science. 142432, Academica Osypuana ul., 4, Chernogolovka, Moscow region, Russian Federation

Chernolovka, Noginsky region, Moscow district.

Салова Тамара Павловна – старший научный сотрудник, Институт экспериментальной минералогии. 142432, г. Черноголовка Ногинского района Московской области, ул. Академика Осипяна, 4.

E-mail: salova@iem.ac.ru

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ИЗВЕСТКОВО-ГЛИНОЗЁМИСТЫХ РАСПЛАВОВ

А.Г. Тюрин, С.Е. Працкова

Рассчитаны избыточные энтальпии, энтропии, энергии Гиббса расплавов системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ в интервале температур 1500–1800 °С. Термодинамические свойства согласованы с наиболее достоверными экспериментальными данными по энергиям Гиббса реакций образования алюминатов кальция, термодинамическим характеристикам плавления чистых оксидов и фазовой диаграмме состояния.

Ключевые слова: известково-глинозёмистые расплавы, избыточные термодинамические свойства, обобщённая теория «регулярных» ионных растворов.

Введение

Термодинамические свойства расплавов системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ представляют значительный интерес для металлургии, технологий керамических материалов и цемента. Для их определения проведено значительное количество экспериментальных исследований [1–12]. Однако достоверные термодинамические данные в области высоких температур (выше 1800 К) практически отсутствуют.

У диаграммы состояния системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ до сих пор не существует общепринятой версии; разные её варианты отличаются составом и количеством алюминатов кальция и их устойчивостью. В бескислородной атмосфере система характеризуется образованием четырёх промежуточных фаз (рис. 1): CA_6 , CA_2 , CA и C_3A (С – CaO , А – Al_2O_3).

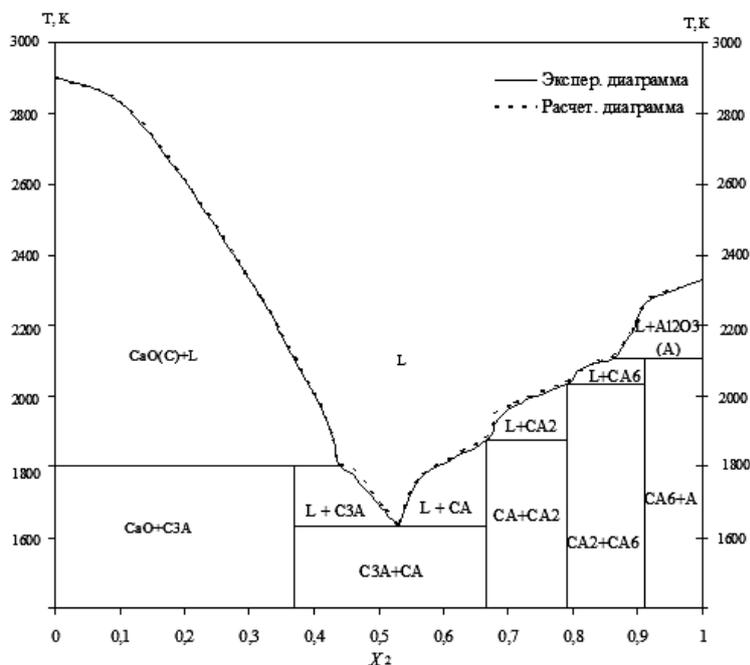


Рис. 1. Экспериментальная [13] и расчётная фазовые диаграммы состояния $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$

Энергии Гиббса реакций образования алюминатов кальция из простых оксидов по данным разных авторов сильно отличаются друг от друга, особенно их зависимости от температуры. Наиболее достоверные значения были получены в работе [1] масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена (табл. 1). Принятые значения термодинамических величин, характеризующие процессы плавления оксидов кальция и алюминия, следующие [14]:

$$\Delta_m H(\text{CaO}) = 52 \text{ кДж/моль}, T_m^0(\text{CaO}) = 2900 \text{ К};$$

$$\Delta_m H(\text{Al}_2\text{O}_3) = 111,4 \text{ кДж/моль}, T_m^0(\text{Al}_2\text{O}_3) = 2327 \text{ К}.$$

Таблица 1

Стандартные энергии Гиббса реакций образования алюминатов кальция из оксидов при 1833–2033 К [1]

№ п/п	Реакция*	$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T\Delta_r S_T^0$, Дж
1	$3\text{CaO}(\text{т}) + \text{Al}_2\text{O}_3(\text{т}) = 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3(\text{т})$	$14720 - 18,14T$
2	$\text{CaO}(\text{т}) + \text{Al}_2\text{O}_3(\text{т}) = \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3(\text{т})$	$22900 - 28,10T$
3	$\text{CaO}(\text{т}) + 2\text{Al}_2\text{O}_3(\text{т}) = \text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3(\text{т})$	$-6300 - 9,94T$
4	$\text{CaO}(\text{т}) + 6\text{Al}_2\text{O}_3(\text{т}) = \text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3(\text{т})$	$-2880 - 5,00T$

* – стандартное состояние оксидов – чистый твёрдый компонент.

Результаты расчётов и их обсуждение

Разными авторами при моделировании термодинамических свойств известково-глинозёмистых расплавов использовались модели молекулярных ассоциированных растворов [5], регулярных [15] и субрегулярных [16, 17] ионных растворов. При этом возникали принципиальные проблемы в согласовании фазовых диаграмм состояния с термодинамическими свойствами фаз, установленными другими авторами. Так Д.М. Лаптев, рассчитывая диаграмму плавкости CaO-SiO_2 [18], ввёл понятие о «термохимической» теплоте плавления CaO , которая отличается от термодинамической и особым «расчётным» способом меняется с температурой.

В настоящей работе рабочей моделью системы была выбрана обобщённая теория «регулярных» ионных растворов [19]. За счёт концентрационной и температурной зависимостей энергии смешения компонентов эти проблемы согласования здесь снимаются.

Активности компонентов расплавов $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ описывали формулами:

$$RT \ln \alpha(\text{CaO})_{\text{ж}} = RT \ln x_1 + x_2^2 \left[2x_1 \cdot Q_{12}^{(1)}(T) + (1 - 2x_1) \cdot Q_{12}^{(2)}(T) + x_1(2 - 3x_1) \cdot Q_{12}^{(3)}(T) \right]; \quad (1)$$

$$RT \ln \alpha(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{ж}} = RT \ln x_2^2 + 2x_1^2 \left[(1 - 2x_2) \cdot Q_{12}^{(1)}(T) + 2x_2 \cdot Q_{12}^{(2)}(T) + x_2(2 - 3x_2) \cdot Q_{12}^{(3)}(T) \right]. \quad (2)$$

Здесь $x_1 = \frac{N_1}{1 + N_2}$, $x_2 = \frac{2N_2}{1 + N_2}$ – ионные доли катионов кальция (Ca^{2+}) и алюминия (Al^{3+}); N_1 и N_2 –

мольные доли CaO и Al_2O_3 в расплаве; $Q_{12}^{(k)}(T)$ – энергетические параметры модели.

Оценка значений энергетических параметров компонентов $Q_{12}^{(k)}(T)$ проводилась путём обработки экспериментальных данных по фазовой диаграмме состояния (см. рис. 1) с учётом данных табл. 1 и характеристик процесса плавления простых оксидов [14]. Значения параметров описываются полиномами четвёртого порядка относительно температуры и охватывают область температур 1600–3000 К:

$$Q_{12}^{(1)} = -5,3 \cdot 10^7 + 136\,800 T - 130,18 T^2 + 0,055 T^3 - 8,8 \cdot 10^{-6} T^4, \text{ Дж/моль};$$

$$Q_{12}^{(2)} = 2,27 \cdot 10^7 - 33\,800 T + 20,37 T^2 - 0,006 T^3 + 7,85 \cdot 10^{-7} T^4, \text{ Дж/моль};$$

$$Q_{12}^{(3)} = -7,2 \cdot 10^7 + 97\,000 T - 42,20 T^2 + 0,004 T^3 + 1,2 \cdot 10^{-6} T^4, \text{ Дж/моль}.$$

Результаты расчётов фазовых равновесий в системе $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ представлены на рис. 1. Линия ликвидус расчётной диаграммы состояния практически сливается с экспериментальной, что свидетельствует о применимости используемой модели раствора для описания термодинамических свойств расплавов.

Избыточную энергию Гиббса известково-глинозёмистых расплавов описывали уравнением [19]

$$G^E = x_1 x_2 \left[x_1 \cdot Q_{12}^{(1)}(T) + x_2 \cdot Q_{12}^{(2)}(T) + x_1 x_2 \cdot Q_{12}^{(3)}(T) \right]. \quad (3)$$

Избыточную энтальпию и энтропию жидкого раствора оценивали по уравнению Гиббса–Гельмгольца:

$$H^E = -T^2 \left[\frac{\partial \left(\frac{G^E}{T} \right)}{\partial T} \right]_{P, X_i}; \quad S^E = - \left(\frac{\partial G^E}{\partial T} \right)_{P, X_i} \quad (4)$$

В интервале температур 1500–1800 °С данные расчётов приведены в табл. 2 и на рис. 2–4. В рассматриваемом интервале температур и в области гомогенности оксидных расплавов избыточная энергия Гиббса отрицательна и по абсолютной величине не превышает 100 кДж/моль. При ионной доле алюминия x_2 меньше 0,65 при всех температурах растворы образуются с выделением тепла и с упорядочением, что указывает на процессы ассоциации компонентов в расплавах CaO–Al₂O₃. При дальнейшем увеличении содержания глинозёма в расплаве с ростом температуры проявляется отчётливая тенденция к расслоению подобно системе CaO–SiO₂ [18]. В целом модельные значения термодинамических свойств известково-глинозёмистых расплавов не противоречат имеющимся экспериментальным данным [1–12].

Таблица 2

Результаты расчетов избыточных термодинамических функций
известково-глинозёмистых расплавов

x_1	x_2	G^E , кДж/моль	S^E , Дж/моль·К	H^E , кДж/моль
1	2	3	4	5
$t = 1500 \text{ }^\circ\text{C}$				
0,54	0,46	-12,09	-28,46	-62,56
0,52	0,48	-13,08	-20,90	-50,14
0,5	0,5	-13,87	-14,71	-39,94
0,48	0,52	-14,46	-9,93	-32,07
0,46	0,54	-14,84	-6,63	-26,59
0,44	0,56	-15,02	-4,80	-23,52
0,425	0,575	-15,01	-4,39	-22,78
$t = 1600 \text{ }^\circ\text{C}$				
0,6	0,4	-17,45	-135,39	-271,03
0,58	0,42	-17,54	-117,84	-238,24
0,56	0,44	-17,55	-100,88	-206,50
0,54	0,46	-17,50	-84,75	-176,23
0,52	0,48	-17,37	-69,65	-147,82
0,5	0,5	-17,18	-55,74	-121,57
0,48	0,52	-16,92	-43,16	-97,77
0,46	0,54	-16,61	-32,04	-76,63
0,44	0,56	-16,23	-22,46	-58,29
0,42	0,58	-15,79	-14,46	-42,88
0,4	0,6	-15,31	-8,08	-30,43
0,38	0,62	-14,76	-3,30	-20,95
0,36	0,64	-14,18	-0,11	-14,38
0,34	0,66	-13,54	1,57	-10,59
0,333	0,667	-13,31	1,82	-9,90
$t = 1700 \text{ }^\circ\text{C}$				
0,59	0,41	-35,86	-251,25	-531,58
0,57	0,43	-33,72	-224,09	-475,85
0,55	0,45	-31,55	-197,20	-420,62
0,53	0,47	-29,40	-170,90	-366,58
0,51	0,49	-27,27	-145,50	-314,34
0,49	0,51	-25,21	-121,26	-264,45

1	2	3	4	5
0,47	0,53	-23,22	-98,41	-217,39
0,45	0,55	-21,32	-77,16	-173,56
0,43	0,57	-19,53	-57,67	-133,32
0,41	0,59	-17,86	-40,08	-96,93
0,39	0,61	-16,31	-24,48	-64,62
0,37	0,63	-14,90	-10,95	-36,51
0,35	0,65	-13,62	0,48	-12,68
0,33	0,67	-12,47	9,80	6,87
0,31	0,69	-11,46	17,05	22,19
0,29	0,71	-10,57	22,29	33,41
$t = 1800\text{ }^{\circ}\text{C}$				
0,59	0,41	-70,33	-453,30	-1010,02
0,56	0,44	-62,05	-391,76	-874,16
0,53	0,47	-53,79	-329,92	-737,73
0,5	0,5	-45,78	-269,39	-604,22
0,47	0,53	-38,19	-211,53	-476,69
0,44	0,56	-31,19	-157,53	-357,75
0,41	0,59	-24,88	-108,38	-249,56
0,38	0,62	-19,36	-64,86	-153,81
0,35	0,65	-14,69	-27,54	-71,78
0,32	0,68	-10,87	-3,18	-4,28
0,29	0,71	-7,91	-27,13	48,33
0,26	0,74	-5,76	44,32	86,12
0,23	0,77	-4,33	54,98	109,63
0,2	0,8	-3,53	59,51	119,84
0,19	0,81	-3,37	59,76	120,52

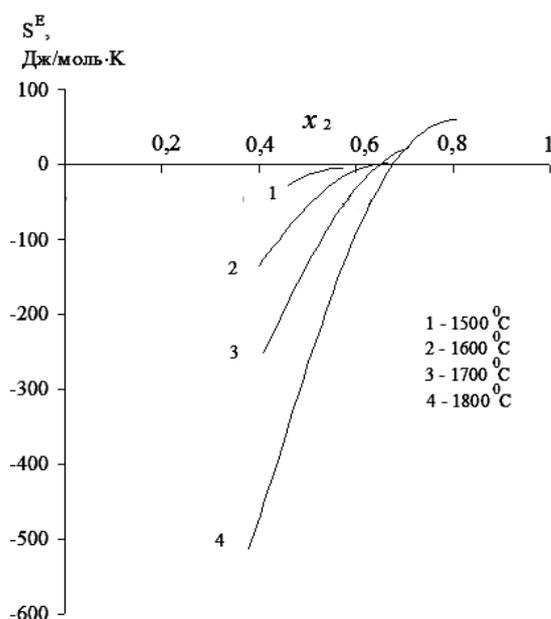
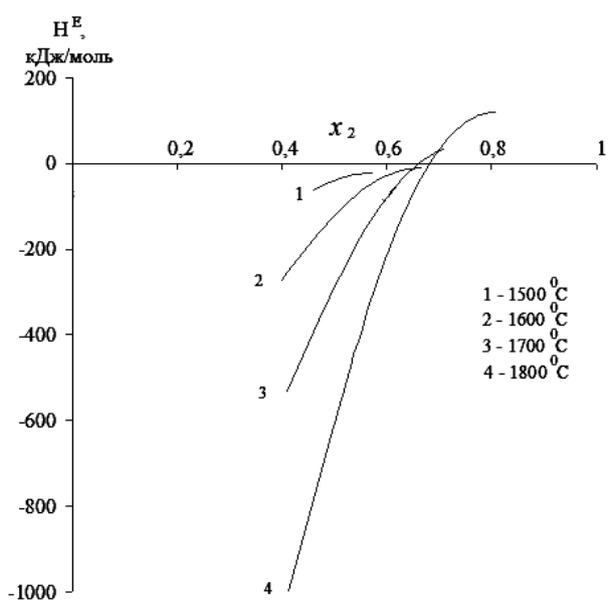


Рис. 2. Избыточная энтальпия известково-глинозёмистых расплавов в интервале температур 1500–1800 °С

Рис. 3. Избыточная энтропия известково-глинозёмистых расплавов в интервале температур 1500–1800 °С

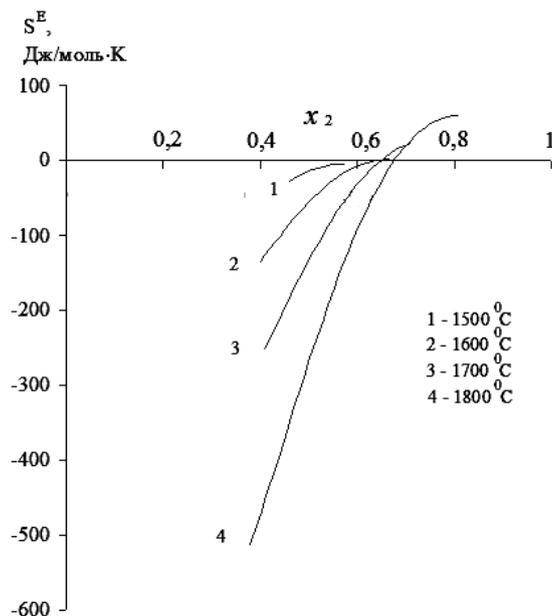


Рис. 4. Избыточная энергия Гиббса известково-глинозёмистых расплавов в интервале температур 1500–1800 °С

Заключение

1. Показана применимость обобщённой теории «регулярных» ионных растворов для аналитического описания термодинамических свойств известково-глинозёмистых расплавов.
2. Выведены выражения для активностей и избыточных термодинамических функций расплавов системы CaO–Al₂O₃ в интервале температур 1600–3000 К.

Литература

1. Шульц, М.М. Масс-спектрометрическое исследование термодинамических свойств расплавов алюминатов кальция / М.М. Шульц, С.И. Шорников // Доклады Академии Наук. – 1995. – Т. 340, № 3. – С. 350–352.
2. Nagata, K. Activity of components in oxide melts CaO–Al₂O₃ / K. Nagata, J. Tanabe, K.S. Goto // Proc. VI Int. Iron and Steel Congr. Nagaya, Japan. – 1990. – Vol. 1. – P. 217–224.
3. Fujisawa, T. Thermodynamics of liquid CaO, Al₂O₃ / T. Fujisawa, C. Yamauchi, A. Sakao // Proc. VI Int. Iron and Steel Congr. Nagaya, Japan. – 1990. – Vol. – P. 201–208.
4. Rog G. Thermodynamic functions of calcium aluminate / G. Rog, A. Kozłowska-Rog, K. Zakula-Sokol // J. Chem. Thermodyn. – 1993. – Vol. 25, № 7. – P. 807–810.
5. Зайцев, Ф.И. Термодинамические свойства и фазовые равновесия в системе CaF₂–Al₂O₃–CaO / Ф.И. Зайцев, Н.В. Королёв, Б.М. Могутов // I Советско-чехословацкий симпозиум по теории металлургических процессов : тез. докл. – 1989. – Ч. 1. – С. 82–87.
6. Ghosh, D. Standard Free Energy of Formation of Alumina / D. Ghosh, D.A.R. Kay // Electrochem. Soc. – 1977. – Vol. 124, № 12. – P. 1836–1845.
7. Chemical and phase equilibria in the CaO–Al₂O₃ system / K. Adamkovicova, L. Rosa, S. Porvas, I. Proks // Chem. Papers. – 1985. – Vol. 39, № 1. – P. 3–13.
8. Thermodynamic properties of CaO–Al₂O₃ liquid solution / M. Allibert, C. Chatillon, K.T. Jacob, R. Lourtan // J. Amer. Ceram. Soc. – 1981. – Vol. 64, № 5. – P. 307–314.
9. Чемякова, Т.Ю. К вопросу о характере диаграмм состояния системы CaO–Al₂O₃ / Т.Ю. Чемякова, Ю.П. Удалов // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1974. – Т. 10, № 12. – С. 2191–2193.
10. Nurse R.W., Welch J.H., Majumdar A.J. // Trans. Brit. Ceram. Soc. – 1965. – Vol. 64, № 9. – P. 409–418.
11. Rein, R.H. Activities in liquid slags CaO–Al₂O₃ / R.H. Rein, J. Chipman // Trans. Met. Soc. AIME. – 1965. – Vol. 233, № 2. – P. 415–425.

12. Sharma, R.A. Thermodynamic study of CaO–Al₂O₃ liquid slags / R.A. Sharma, F.D. Richardson // J. Iron and Steel Inst. – 1961. – Vol. 198, № 4. – P. 386–390.
13. Бережной, А.С. Диаграмма состояния многокомпонентных окислов / А.С. Бережной. – Киев: Наукова думка, 1970. – 544 с.
14. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справ. / под ред. Л.В. Гурвич. – М.: Наука, 1981. – Т. 3. – Кн. 1. – С. 472.
15. Кожеуров, В.А. Термодинамика металлургических шлаков / В.А. Кожеуров. – Свердловск: Металлургиздат, 1955. – 163 с.
16. Срывалин, И.Т. Активности компонентов в оксидных системах / И.Т. Срывалин, О.А. Есин // Известия вузов. Черная металлургия. – 1959. – № 8. – С. 3–7.
17. Вильгельм, Е.М. О применении термодинамики ионных расплавов / Е.М. Вильгельм, Г.Г. Михайлов // Физико-химические исследования металлургических процессов. – Свердловск: УПИ, 1978. – Вып. 6. – С. 63–69.
18. Лаптев, Д.М. Расчёт диаграммы плавкости CaO–SiO₂ / Д.М. Лаптев // Известия вузов. Чёрная металлургия. – 1970. – № 6. – С. 10–13; 1970. – № 8. – С. 7–11.
19. Тюрин, А.Г. Обобщённая теория «регулярных» растворов / А.Г. Тюрин // Труды XI Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов»: тез. докл. – Челябинск: ЮУрГУ, 2004. – С. 96–97.

Поступила в редакцию 25 января 2011 г.

MODELING THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF CALCIFEROUS-ALUMINOUS MELTS

It is calculated excess enthalpies, entropies, Gibbs energies of melts of the system CaO–Al₂O₃ in interval of the temperature 1500–1800 °C. Thermodynamic characteristics are coordinated with the most reliable experimental given on Gibbs energies reactions of the formation aluminates calcium, thermodynamic features of the melting undiluted oxides and phase diagram.

Keywords: calciferous-aluminous melts, excess thermodynamic characteristics, generalized theory of “regular” ion solutions.

Tyurin Aleksandr Georgievich – Dr. Sc. (Chemistry), Chief of Department, Analytical and Physical Chemistry Department, Chelyabinsk State University. 129, Br. Kachirinych, Chelyabinsk, 454021.

Тюрин Александр Георгиевич – доктор химических наук, заведующий кафедрой, кафедра аналитической и физической химии, химический факультет, ГОУ ВПО «Челябинский государственный университет». 454021, г. Челябинск, ул. Бр. Кашириных, 129.

E-mail: tag@csu.ru

Pratskova Svetlana Evgenyevna – Postgraduate Student, assistant, Analytical and Physical Chemistry Department, Chelyabinsk State University. 129, Br. Kachirinych, Chelyabinsk, 454021.

Працкова Светлана Евгеньевна – аспирант, ассистент, кафедра аналитической и физической химии, химический факультет, ГОУ ВПО «Челябинский государственный университет». 454021, г. Челябинск, ул. Бр. Кашириных, 129.

E-mail: se_pratskova@mail.ru

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ АДСОРБЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ

Л.А. Озерова, А.И. Солдатов

Углеродные материалы широко применяются при очистке окружающей среды от органических загрязнителей. Изучена возможность селективного удаления карбонильных соединений при адсорбционной очистке загрязненных вод. Рассмотрены характеристики сорбентов, оказывающие наибольшее влияние на избирательность адсорбционного процесса при очистке сточных вод от карбонильных соединений. Показана возможность модификации углеродных материалов для придания им необходимых свойств.

Ключевые слова: углеродные адсорбенты, функциональные группы, селективность, адсорбция, модификация поверхности.

Введение

В настоящее время сточные воды промышленных предприятий в значительной степени загрязнены разнообразными химическими веществами. Достаточно распространенным классом химических соединений, встречающимся в сточных водах лесохимической промышленности, предприятий по производству синтетических моющих средств, является класс карбонильных соединений. Карбонильные соединения широко применяются в медицинской, химической и лесной промышленности. Альдегиды и кетоны попадают в сточные воды при авариях на предприятиях по производству химических материалов – синтетических жирных кислот, строительных материалов, например, линолеума, пенопласта.

Карбонильные соединения оказывают токсическое действие на живые организмы, изменяя проницаемость клеточных мембран и ингибируя метаболизм. Многие альдегиды, как представители этого класса соединений проявляют фунгицидные свойства уже при малых концентрациях [1].

В настоящее время известны лишь комплексные методы удаления карбонильных соединений из стоков. Так, альдегиды извлекают из водных и водно-спиртовых растворов при помощи бентонитовых глин. Но эффективность таких процессов невысока и альдегиды удаляются только в смеси с фенолами и сложными эфирами. Широко используется биологическая очистка бытовых сточных вод от карбонильных соединений, но биоокисление протекает с достаточной скоростью только при температуре порядка 20 °С, необходимо постоянное перемешивание и поддержание определенного значения рН. Для очистки сточных вод от кетонов используют ректификационные колонны, эффективность работы которых составляет около 60 %. Кроме того, ни один из перечисленных методов не обладает достаточной селективностью.

Хорошим способом очистки является адсорбция с использованием наиболее эффективных углеродных сорбентов. Эффективность сорбентов зависит от преобладающего вида пор и структуры углеродной поверхности (в частности от наличия на ней определенных функциональных групп). Но в настоящее время использование углеродных сорбентов для адсорбционной очистки сточных вод не получило широкого распространения.

Целью настоящей работы являлся поиск способа регулирования адсорбционной активности используемых углеродных сорбентов по отношению к кетонам и альдегидам, а также их смесям.

Экспериментальная часть

В работе использовались семь видов углеродных сорбентов, отличающиеся природой, способом и степенью активации: природный бурый уголь (БУ); ионообменная смола КУ-1; природные материалы, прошедшие минимальную термическую или химическую обработку – сульфуголь (СУ), древесный уголь (ДрУ); промышленные активные угли различных марок и направлений использования – АУ, ОУ-А, АГ-2. Исследуемые пробы готовились путем виброизмельчения.

Физическая химия

Изучение свойств поверхности материалов проводилось с использованием ряда стандартных методик. Структура поверхности оценивалась по следующим показателям: содержание кислотных и карбонильных групп, восстанавливающая способность, рН водной вытяжки, удельная поверхность [2–4]. Содержание кислотных групп оценивалось путем титрования остаточной щелочи при обработке углеродного материала спиртовым раствором NaOH. Содержание карбонильных групп оценивалось по количеству соляной кислоты, выделившейся после взаимодействия раствора солянокислого гидросиламина с углеродным материалом. Восстанавливающая способность углеродной поверхности оценивалась по изменению концентрации йода в спиртовом растворе после контакта с углеродным материалом. Показатель рН водной вытяжки оценивался после выдерживания углеродного материала в дистиллированной воде в течение 1 часа. Удельная поверхность углеродных материалов определялась методом газопроницаемости на основе принципов Козени и Кармана на приборе ПСХ-10а.

Для изучения влияния химической структуры углеродной поверхности на селективность адсорбционного процесса по отношению к карбонильным соединениям было проведено исследование адсорбции альдегидов и кетонов на углеродных сорбентах различной природы и способа формирования. Адсорбция проводилась из изопропилового спирта в стационарных условиях при комнатной температуре. По истечении часа измеряли количество карбонильных соединений, которое адсорбировалось на поверхности соответствующего материала, по разности исходной и конечной концентрации адсорбируемого компонента. Концентрация определялась с использованием методов газовой и жидкостной хроматографии.

Для изменения содержания на поверхности карбонильных и кислотных групп в работе использовались шесть методов модификации – обработка хлористым бензоилом, раствором соли трехвалентного железа, раствором негашеной извести в уксусной кислоте, перекисью водорода, диоксидом марганца в серной кислоте и хромовой кислотой [5, 6]. Обработку проводили в течение часа при комнатной температуре. Для увеличения на поверхности количества карбоксильных групп использовался метод на основе реакции Кольбе–Шмитта [7].

Для характеристики свойств поверхности модифицированных материалов была изучена адсорбционная способность по отношению к карбонильным соединениям.

Обсуждение результатов

Химическая структура поверхности используемых углеродных сорбентов оценивалась по стандартным методикам. Полученные показатели свойств поверхности представлены в табл. 1.

Таблица 1

Показатели свойств поверхности углеродных сорбентов

№ пробы	Углеродный сорбент	Характеристика исследуемых углеродных материалов					
		Удельная поверхность S , см ² /г	Плотность ρ , г/см ³	Восстанавливающая способность поверхности 10 ³ , мг-экв/м ²	рН	Кислотные группы 10 ³ , мг-экв/м ²	Карбонильные группы 10 ³ , мг-экв/м ²
1	БУ	5301,0	1,8334	0,145	6,05	25,7	0,19
2	КУ-1	3691,4	1,4657	0,000	3,00	3,9	5,27
3	ДрУ	5684,1	1,5528	0,414	3,50	2,1	0,97
4	СУ	3901,8	1,7467	1,541	2,25	25,9	2,95
5	ОУ-А	25086,3	1,9489	0,116	6,80	0,5	0,01
6	АГ-2	19712,1	1,7112	0,568	8,95	0,6	0,02
7	АУ	11367,8	1,6575	0,232	7,30	11,3	0,20

При анализе полученных характеристик исследуемых углеродных материалов, можно отметить, что кислотные свойства поверхности изменяются в следующем ряду: ОУ-А < АГ-2 < ДрУ < КУ-1 < АУ < БУ < СУ. То есть на поверхности угля марки ОУ-А находится минимальное количество кислотных групп из всех рассматриваемых материалов, а на поверхности сульфоугля – максимальное. Высокую восстанавливающую способность проявляет сульфоуголь (СУ), а также активированные угли марок ДрУ и АГ-2 по сравнению с БУ, ОУ-А и АУ. Материал КУ-1 не проявляет восстанавливающей способности, что свидетельствует об отсутствии на его поверхности соответствующих активных функциональных групп, но на его поверхности отмечается максимальное содержание карбонильных групп. Значительное количество карбонильных групп имеется и на поверхности сульфоугля, а минимальное содержание карбонильных групп обнаружено на поверхности углеродистого материала марки ОУ-А.

Для исследования влияния пористости адсорбента на адсорбцию карбонильных соединений были изучены изотермы адсорбции представителей вида карбонильных соединений на углеродных материалах. Для построения изотерм адсорбции были взяты два типа углеродистых материалов – БУ и СУ, характеризующиеся различным содержанием карбонильных и кислотных групп. Причем по содержанию кислотных групп оба сорбента отличаются друг от друга незначительно, в то время как количество карбонильных групп на поверхности сульфоугля почти в пятнадцать раз превышает количество этих же групп на поверхности углеродного сорбента марки БУ. В качестве адсорбатов для построения изотерм адсорбции использовались следующие представители карбонильных соединений: из кетонов – ацетон, из альдегидов – бензальдегид. Полученные изотермы адсорбции представлены на рис. 1 и 2.

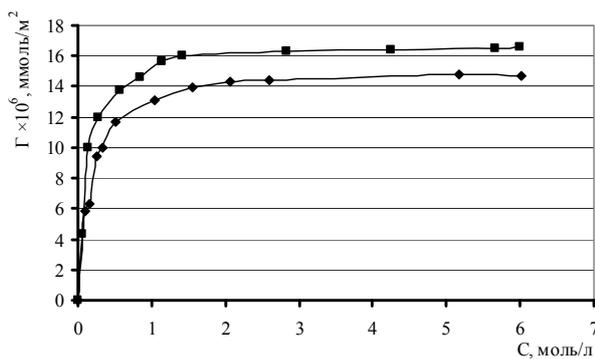


Рис. 1. Изотермы адсорбции ацетона и бензальдегида на СУ
—◆— Ацетон —■— Бензальдегид

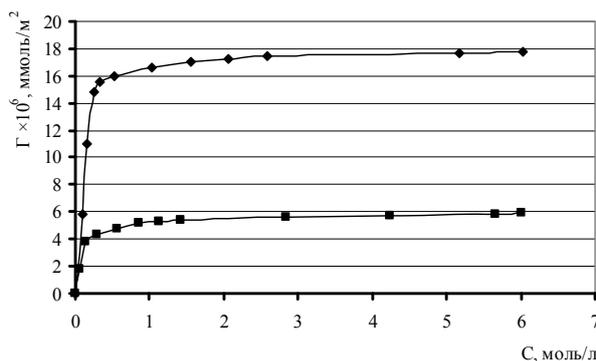


Рис. 2. Изотермы адсорбции ацетона и бензальдегида на БУ
—◆— Ацетон —■— Бензальдегид

Из хода кривых, обозначенных на рис. 2, видно, что во всех изученных случаях протекает мономолекулярная адсорбция на однородной поверхности в отсутствие сил притяжения между молекулами адсорбата. В этом случае изотермы адсорбции могут быть описаны уравнением Ленгмюра и, следовательно, может быть рассчитана константа равновесия (K), характеризующая коэффициент распределения между фазами и емкость мономолекулярного слоя (A_m), которой соответствует величина адсорбции при полном заполнении поверхности (табл. 2).

Таблица 2

Константа равновесия и емкость мономолекулярного слоя адсорбентов

Адсорбат	Углеродный сорбент			
	СУ		БУ	
	A_m	K	A_m	K
Ацетон	15,17	5,63	18,08	10,05
Бензальдегид	16,89	8,58	5,96	7,48

Различие в величине молекул бензальдегида и ацетона приводит к тому, что адсорбция сильно зависит от размеров и формы пор, потому что у более объемной молекулы меньше возможности попасть в щелевидную и бутылкообразную пору. Так емкость мономолекулярного слоя БУ

при адсорбции бензальдегида значительно ниже, чем при адсорбции ацетона, в то время как значения емкости мономолекулярного слоя СУ при адсорбции бензальдегида и ацетона достаточно близки. Из анализа представленных данных можно предположить, что бурый уголь имеет мелкопористую поверхность с неравномерным распределением адсорбционных центров.

При адсорбции бензальдегида и ацетона на поверхности СУ константа равновесия для бензальдегида выше, чем для ацетона, то есть адсорбция бензальдегида протекает быстрее. При адсорбции этих же соединений на поверхности более мелкопористого углеродного сорбента марки БУ наоборот адсорбция ацетона протекает с более высокой скоростью, что, по всей видимости, связано не только с размерами адсорбируемой молекулы, но и с различными центрами адсорбции каждого вида молекул

Как уже упоминалось выше, эффективность сорбента зависит не только от преобладающего вида пор, но и от структуры углеродной поверхности.

Для оценки степени влияния структуры углеродной поверхности была проведена адсорбция альдегидов и кетонов из изопропилового спирта в стационарных условиях.

Найдено, что для ацетона и метилэтилкетона, как представителей класса кетонов, существует прямая зависимость величины адсорбции на единичном фрагменте поверхности от количества кислотных групп на ней. Тогда как альдегиды – бензальдегид и кротоновый альдегид – лучше адсорбируются на поверхности, содержащей преимущественно карбонильные группы (рис. 3 и 4).

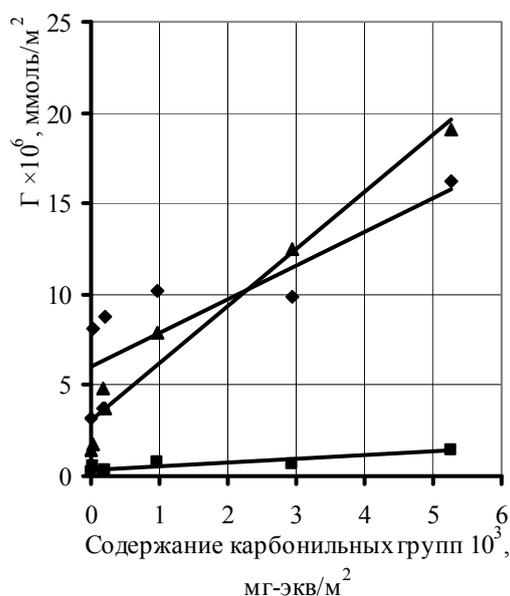


Рис. 3. Зависимость адсорбции альдегидов от содержания карбонильных групп на углеродной поверхности

- ◆ Бензальдегид
- Салициловый альдегид
- ▲ Кротоновый альдегид

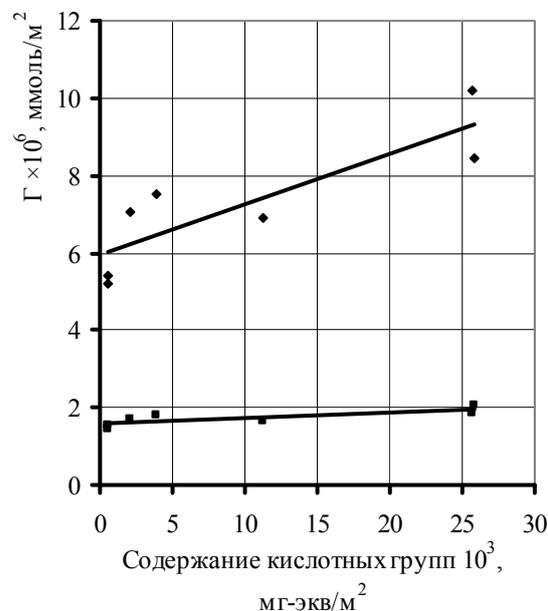


Рис. 4. Зависимость адсорбции кетонов от содержания кислотных групп на углеродной поверхности

- ◆ Ацетон
- Метилэтилкетон

Это может свидетельствовать о том, что взаимодействие альдегидов и кетонов с углеродной поверхностью протекает по разным механизмам, что создает возможность селективного извлечения каждого класса карбонильных соединений [8].

Адсорбция кетонов и альдегидов, в общем, с изменением химической структуры поверхности меняется по-разному и тип соединения не является определяющим фактором при адсорбции, то есть адсорбция определяется, главным образом, характерными фрагментами поверхности углеродного материала и видом активной группы адсорбента.

В качестве функциональных групп на углеродной поверхности могут находиться алифатические радикалы, атомы водорода и различные кислородосодержащие группы – гидроксильная, карбоксильная, карбонильная, лактоновая, хиноидная и др. (рис. 5).

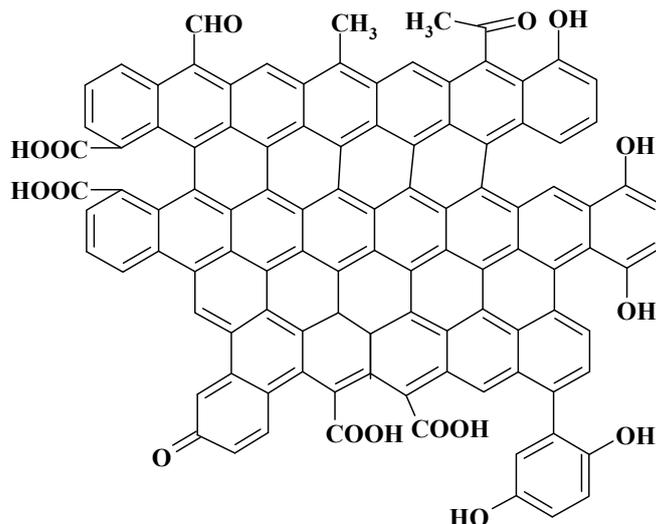


Рис. 5. Модель структурного фрагмента углеродной поверхности и примеры распределения функциональных групп на периферийных атомах углерода

Каждая из функциональных групп присоединена к одному атому углерода, лактоновая группа замыкается уже на два соседних атома углерода, а хиноидная – меняет электронную структуру связанного с ней атома углерода.

Наличие таких особенностей приводит к множественности вариантов реализации адсорбционных свойств поверхности для одной и той же исходной структуры. В зависимости от направления и способа преобразования поверхности происходит формирование различных функциональных групп поверхности и, соответственно, поверхность может приобретать направленную специфичность при адсорбции определенных молекул [9].

Так, для эффективного извлечения конкретной группы карбонильных соединений можно выбирать материал с соответствующими свойствами или использовать любые углеродные сорбенты после проведения целевой модификации их поверхности, направленной на увеличение количества необходимых карбонильных и/или кислотных групп на поверхности [10].

Как уже упоминалось, для улучшения процесса адсорбционного извлечения альдегидов необходимо увеличивать содержание карбонильных групп на поверхности адсорбента. В работе использовалось шесть методов модификации поверхности.

На поверхности углеродного сорбента может находиться три вида карбонильных групп: кетонные, альдегидные и хиноидные. Все применяемые методы направлены на увеличение числа карбонильных групп, но каждый из них действует по-разному. Каждая конкретная обработка поверхности сорбента продуцирует определенный тип карбонильных групп. После проведения каждого вида обработки производилось определение содержания карбонильных групп на модифицированной поверхности углеродного сорбента. Полученные данные представлены в табл. 3.

Таблица 3

Содержание карбонильных групп на поверхности модифицированных углеродных материалов

Углеродный сорбент	Содержание карбонильных групп 10 ³ , мг-экв/м ²						
	Исходный углеродный материал	Модифицированный материал					
		перекисью водорода	диоксидом марганца в серной кислоте	хромовой кислотой	раствором негашеной извести	раствором железа (III)	хлористым бензоилом
ОУ-А	0,01	0,043	0,046	0,45	0,053	0,049	0,13
СУ	2,95	4,53	4,62	8,45	5,21	4,90	3,91
КУ-1	5,27	8,24	8,39	36,5	10,92	10,39	9,12

Из сопоставления данных, представленных в табл. 1 и 3 следует, что количество карбонильных групп на поверхности всех модифицированных углеродных сорбентов выросло в несколько раз. Наиболее эффективной оказалась методика с применением хромовой кислоты: содержание карбонильных групп на поверхностях, обработанных таким способом, в 4–7 раз превышает содержание этих групп на исходной углеродной поверхности.

При этом установлено, что адсорбция альдегидов на поверхности, обработанной раствором соли трехвалентного железа, перекисью водорода, диоксидом марганца в серной кислоте и хромовой кислотой не отличается по величине от процесса адсорбции на исходном углеродном материале. При использовании всех вышеперечисленных четырех методов обработки происходит увеличение содержания преимущественно хиноидных групп на поверхности.

При обработке поверхности негашеной известью и хлористым бензоилом содержание хиноидных групп не меняется, но увеличивается число кетонных групп на углеродной поверхности, что существенно влияет на величину адсорбции альдегидов на ней (рис. 6).

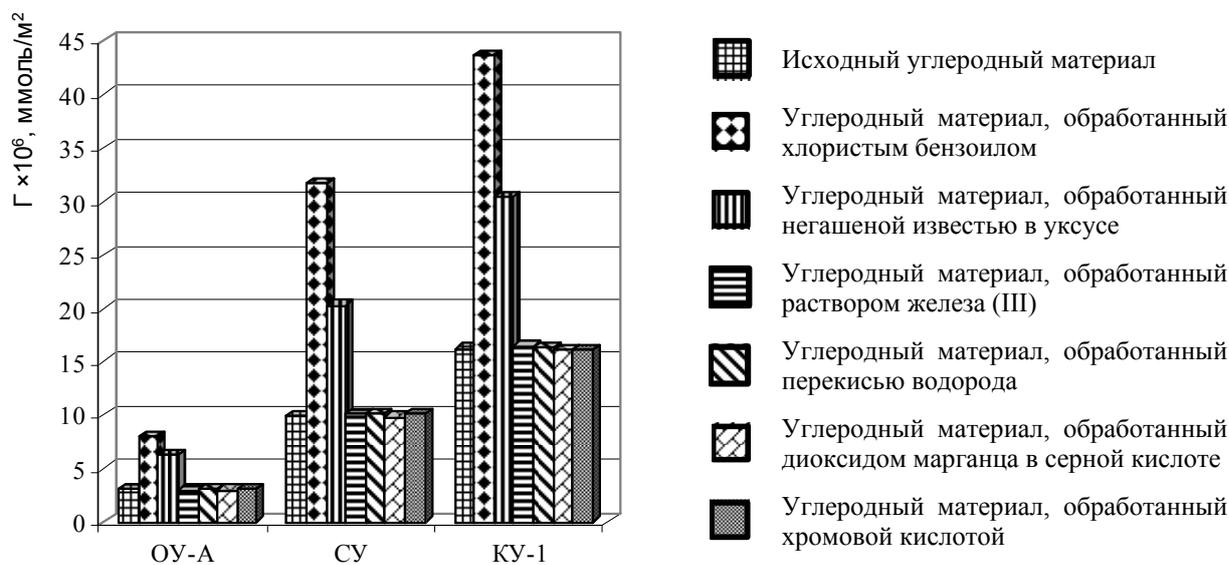


Рис. 6. Сравнение адсорбции бензальдегида на исходном угле и модифицированных углеродных поверхностях

Сопоставив данные по адсорбции альдегидов на модифицированных различными способами материалах, можно сделать вывод, что адсорбция альдегидов зависит от количества именно кетонных групп на поверхности, в то время как варьирование содержания хиноидных и альдегидных групп не оказывает существенного влияния на данный адсорбционный процесс.

Как упоминалось выше, для улучшения процесса адсорбционного извлечения кетонов необходимо регулировать содержание на поверхности кислотных групп [11]. На углеродной поверхности присутствуют два основных вида кислотных центров: карбоксильные и гидроксильные группы. Для выяснения их роли в адсорбции можно использовать те же методы обработки, что и при изучении адсорбции альдегидов, потому что в этом случае процесс увеличения содержания карбонильных групп происходит за счет восстановления и модификации имеющихся кислотных групп.

При всех использованных способах обработки содержание кислотных групп на единичном фрагменте поверхности уменьшается, тогда как избирательность адсорбции кетонов падает только при обработке поверхности известью (рис. 7 и 8), то есть когда модифицирование идет исключительно по карбоксильным группам, а количество гидроксильных (фенольных) групп не уменьшается. Это позволяет заключить, что из числа кислотных центров, именно карбоксильные группы на поверхности углеродного сорбента ответственны за адсорбцию кетонов, тогда как гидроксильные (фенольные) группы поверхности на адсорбцию кетонов не оказывают влияния. Уравнения реакций, по которым протекают процессы модификаций углеродной поверхности, представлены на рис. 9 и 10.

Для подтверждения найденной зависимости была выполнена модификация, направленная на увеличение числа именно карбоксильных групп. Для этого углеродную поверхность обработали углекислым газом (реакция Кольбе–Шмитта).

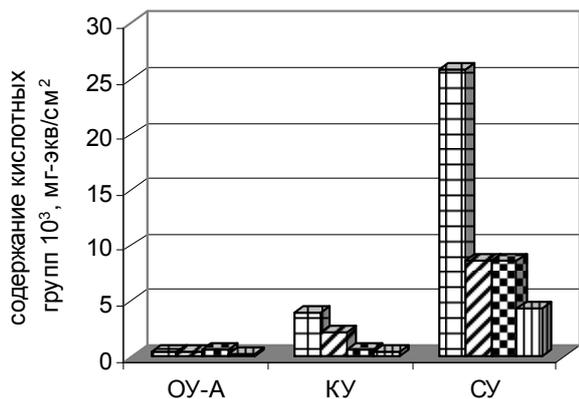


Рис. 7. Изменение содержания кислотных групп на углеродной поверхности при различных методах ее химической обработки

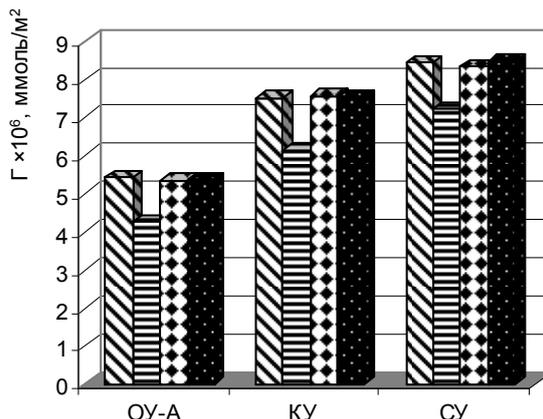


Рис. 8. Изменение адсорбции ацетона при различных способах модифицирования поверхности сорбента

- Исходный углеродный материал
- Углеродный материал, обработанный раствором негашеной извести
- Углеродный материал, обработанный раствором трехвалентного железа
- Углеродный материал, обработанный раствором хлористого бензоила

- Исходный углеродный материал
- Углеродный материал, обработанный раствором негашеной извести
- Углеродный материал, обработанный раствором трехвалентного железа
- Углеродный материал, обработанный раствором хлористого бензоила

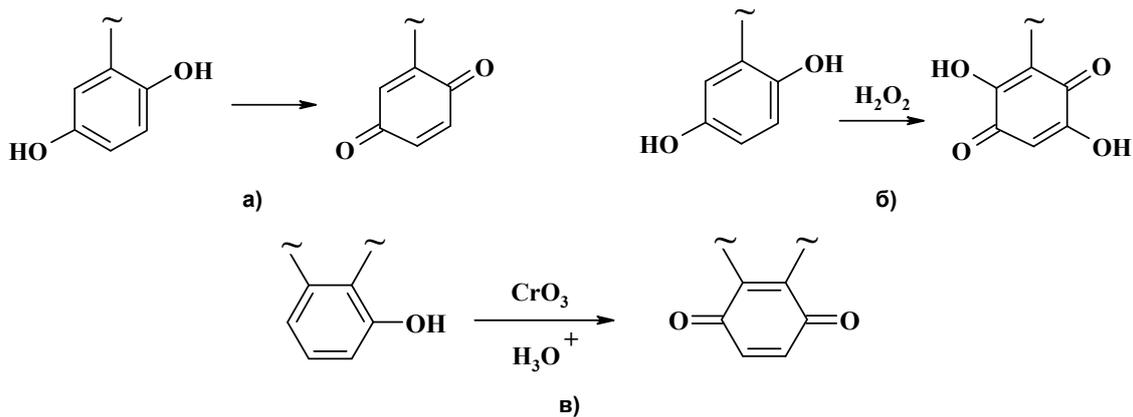


Рис. 9. Методы модификаций, приводящие к увеличению количества хиноидных групп на углеродной поверхности: а – обработка сорбента раствором трехвалентного железа и раствором диоксида марганца в серной кислоте; б – обработка сорбента перекисью водорода; в – обработка сорбента хромовой кислотой

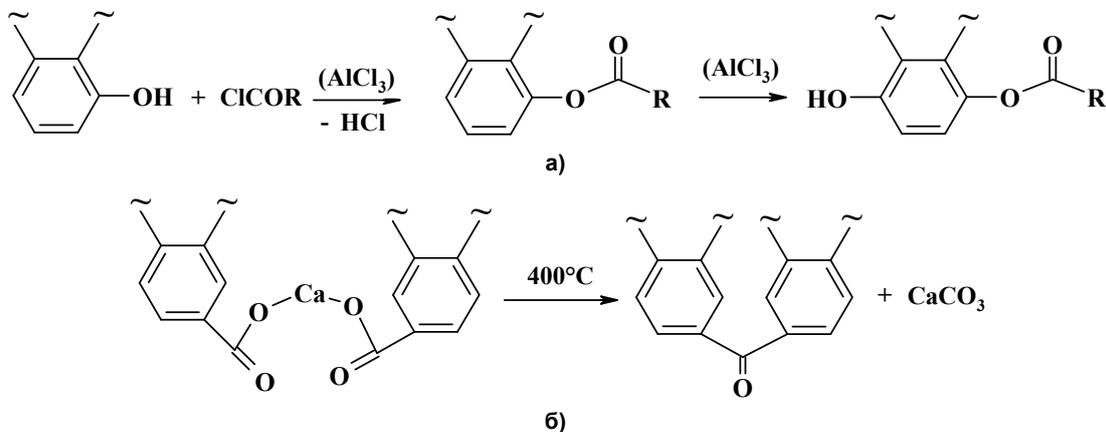


Рис. 10. Методы модификаций, приводящие к увеличению количества кетонных групп на углеродной поверхности: а – обработка сорбента хлористым бензоилом; б – обработка сорбента раствором негашеной извести в уксусной кислоте

Проведенная реакция имеет некоторые ограничения: она протекает только при наличии свободного места в орто-положении по отношению к имеющейся гидроксильной группе. Проведенная модификация привела к увеличению числа кислотных центров на поверхности, а именно к появлению дополнительных карбоксильных групп. На обработанной поверхности была проведена адсорбция представителей класса кетонов – ацетона и метилэтилкетона. Полученные данные представлены на рис. 11 и 12.

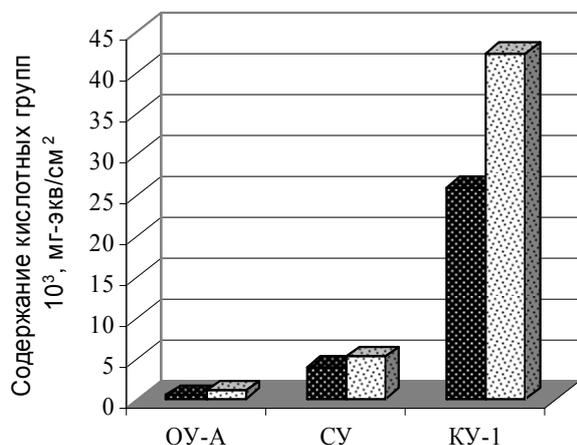


Рис. 11. Изменение содержания кислотных групп на углеродной поверхности, обработанной диоксидом углерода

■ Исходный углеродный материал
 ■ Углеродный материал, обработанный диоксидом углерода

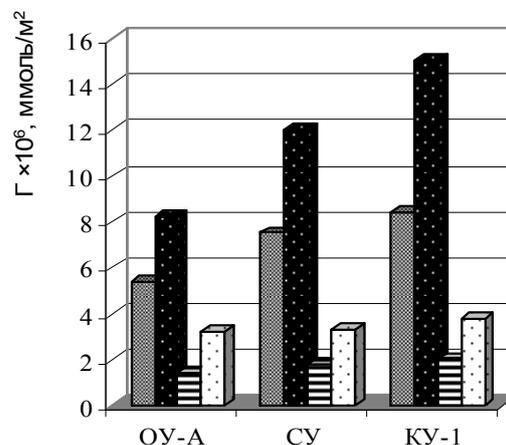


Рис. 12. Изменение адсорбции ацетона и метилэтилкетона на углеродной поверхности, обработанной диоксидом углерода

Адсорбция ацетона:

■ на исходном углеродном материале;
 ■ углеродном материале, обработанном диоксидом углерода.

Адсорбция метилэтилкетона:

■ на исходном углеродном материале;
 ■ углеродном материале, обработанном диоксидом углерода

Содержание кислотных групп на поверхности, обработанной диоксидом углерода, возросло практически в два раза. Адсорбция представителей класса кетонов – ацетона и метилэтилкетона – на поверхности также возросла практически вдвое, что лишнее раз служит подтверждением найденной экспериментальным путем зависимости: кривые, описывающие зависимость адсорбции кетонов на углеродной поверхности от содержания карбоксильных групп на поверхности адсорбента, симбатны.

Выводы

1. Показано, что на адсорбцию карбонильных соединений существенное влияние оказывают кислотные и карбонильные группы на поверхности углеродного сорбента.

2. Установлено, что рост содержания кетонных групп на поверхности углеродного материала ведет к увеличению адсорбции на ней альдегидов.

3. Найдено, что увеличению селективности при адсорбционном извлечении кетонов на углеродном сорбенте способствует возрастание числа карбоксильных групп на поверхности.

4. Показана возможность проведение целевых модификаций углеродных материалов, позволяющих придавать поверхности свойства, обеспечивающие максимальное извлечение тех или иных видов карбонильных соединений, то есть регулировать селективность по отношению к каждому виду карбонильных соединений.

5. Определено, что из числа исследованных материалов, лучшими сорбентами, при проведении адсорбции из воды являются:

для альдегидов – ионообменная смола КУ-1;

для кетонов – бурый уголь и сульфуголь.

Литература

1. Вредные химические вещества. Галоген- и кислородсодержащие органические соединения: справ. изд. / А.Л. Бандман, Г.А. Войтенко, Н.В. Волкова и др.; под ред. В.А. Филова и др. – СПб.: Химия, 1994. – 688 с.
2. Русьянова, Н.Д. Углекислотная химия / Н.Д. Русьянова. – М.: Наука, 2000. – 316 с.
3. Сиггия, С. Количественный органический анализ по функциональным группам / С. Сиггия, Дж.Г. Ханна. – М.: Химия, 1983. – 672 с.
4. Практическое руководство по методам контроля качества сырья для производства углеродных материалов. – М.: Министерство цветной металлургии СССР, 1982. – 144 с.
5. Губен, И. Методы органической химии. Выпуск первый: окисление и восстановление / И. Губен; пер. с нем.; под ред. Г.И. Браза, Д.Н. Курсанова. – М.: ГНТИХЛ, 1941. – Т. 2. – 720 с.
6. Губен И. Методы органической химии. Выпуск второй / И.Губен; пер. с нем.; под ред. А.В. Кирсанова. – М.: Главная редакция химической литературы, 1935. – Т. 3. – 532 с.
7. Вацуру, К.В. Именные реакции в органической химии / К.В. Вацуру, Г.Л. Мищенко. – М.: Химия, 1976. – 528 с.
8. Озерова, Л.А. Метод утилизации отработанных автошин с получением селективного углеродного сорбента / Л.А. Озерова, Д.Е. Плешивцева, А.И. Солдатов // Сотрудничество для решения проблемы отходов: материалы VIII Междунар. конф. (23–24 февраля 2011 г., г. Харьков, Украина). – Харьков, 2011. – С. 44–47.
9. Солдатов, А.И. Структура и свойства поверхности углеродных материалов / А.И. Солдатов // Вестн. Челяб. гос. ун-та. Серия 4. Химия. – 2001. – № 1(2). – С. 155–163.
10. Казармщикова, Л.А. Изучение возможности модификации углеродной поверхности для регулирования процесса адсорбционного извлечения карбонильных соединений / Л.А. Казармщикова, А.И. Солдатов // XXV рос. молодёж. науч. конф., посвящённая 175-летию со дня рождения Д.И. Менделеева: тез. докл. – Екатеринбург, 2009. – С. 343–344.
11. Озерова, Л.А. Разработка наиболее эффективных сорбентов для очистки сточных вод от кетонов / Л.А. Озерова, А.И. Солдатов // Наука, образование, производство в решении экологических проблем (Экология – 2010): сб. науч. ст. VII Междунар. науч.-техн. конф. – Уфа: УГАТУ, 2010. – Т. II. – С. 167–173.

Поступила в редакцию 25 июня 2011 г.

THE EXPLORER OF POSSIBILITY ADSORPTION EXTRACTING CARBONYL COMPOUNDS USING CARBON SORBENTS

Carbon materials are widely used in environmental treatment of organic pollutants. The possibility of selective removal of carbonyl compounds in adsorption treatment of wastewater was studied. The characteristics of the sorbent, which have the greatest influence on the selectivity of the adsorption process for purification of wastewater from carbonyl compounds, were investigated. The possibility of carbon material modification imparted specific properties was researched.

Keywords: carbon adsorbent, functional groups, selectivity, adsorption, surface modification.

Ozerova Ludmila Andreevna – Postgraduate Student, Safety of Vital Activity Subdepartment. South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Озерова Людмила Андреевна – аспирант, кафедра Безопасности жизнедеятельности, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: simply_sky@mail.ru

Soldatov Alexandr Ivanovich – PhD (Engineering), Associate Professor, Safety of Vital Activity Subdepartment. South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Солдатов Александр Иванович – кандидат технических наук, доцент, кафедра Безопасности жизнедеятельности, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: bgd-susu@yandex.ru

Химия твердого тела

УДК 548.3+548.314+348.314.5+536.75

ВЗАИМОСВЯЗЬ СТРУКТУРНЫХ И ЭНТАЛЬПИЙНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МЕТА- И ОРТОСИЛИКАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

О.Н. Груба, Н.В. Германюк, А.Г. Рябухин

С использованием модели эффективных ионных радиусов, принципа метаморфозы кристаллических структур в квазикубические и авторской методики расчета энтальпии кристаллической решетки впервые рассчитана стандартная энтальпия образования газообразного аниона SiO_3^{2-} , составившая $715,648 \pm 0,067$ кДж·моль⁻¹. В качестве исходных данных для расчетов использованы справочные сведения о рентгеновских и термодинамических (стандартные энтальпии образования) характеристиках метасиликатов щелочных Na, K и щелочноземельных Ca, Sr, Ba металлов, а также ортосиликатов Ca, Sr, Ba. Для метасиликатов Rb, Cs, Fr, Ra и ортосиликатов Ra сделаны предсказательные вычисления энтальпий межструктурных взаимодействий, энтальпий кристаллических решеток и стандартных энтальпий образования кристаллических соединений.

Ключевые слова: ортосиликаты, метасиликаты, силикат-ион, щелочные металлы, щелочноземельные металлы, стандартная энтальпия образования.

Введение

Мантия Земли основана на изверженных силикатных (базальты ~50 % SiO_2) и алюмосиликатных (граниты ~70 % SiO_2 , ~15 % Al_2O_3), породах, содержащих их различные минералы, продукты превращений, разрушений до осадочных пород. Это главные источники рудных масс.

Силикаты кристаллизуются во всех семи сингониях в разнообразных структурах. Поэтому возникла необходимость расчета минимального радиуса SiO_3^{2-} как основной анионной структурной единицы. Хотя газообразный силикат-ион – редкость в обычных условиях, но он и его свойства являются ключевым и связующим звеном в цепочке расчетов авторской модели: близкие значения $\Delta_f H^\circ(\text{SiO}_3^{2-}, \text{г})$, полученные для однотипных силикатов щелочных и щелочноземельных металлов, кристаллизующихся в одинаковых структурах, подтверждают адекватность модели в целом. Проведение подобных расчетов стало возможным в результате использования моделей эффективных ионных радиусов [1] и метаморфозы кристаллических структур в квазикубическую [2], что показано в работе [3]. Полученные результаты открыли возможность решения интересной и актуальной задачи – расчетов ряда энтальпийных характеристик (энтальпии межструктурного электромагнитного взаимодействия, энтальпии кристаллической решетки, стандартных энтальпий образования (СЭО) веществ и их составляющих) экспериментальное определение которых или затруднено, или невозможно. В свое время это уже было показано на примерах вычислений СЭО 24 однозарядных простых и сложных анионов халькогенов, первого и второго сродства к электрону, уточнений третьего и четвертого потенциалов ионизации редкоземельных металлов и Th–Pu [1]. В соответствии с моделью [1] были выполнены расчеты энтальпии кристаллической решетки для веществ, кристаллизующихся в различных вариантах кубической сингонии. Следующая задача, которая может быть решена – установление взаимосвязи структурных и термических характеристик в веществах, кристаллизующихся в других сингониях.

Результаты расчетов и их обсуждение

По определению энтальпия (разрушения) кристаллической решетки

$$\Delta_p H(K_y A_z) = y \Delta_f H^\circ(K^{z+}, \text{г}) + z \Delta_f H^\circ(A^{y-}, \text{г}) - \Delta_f H^\circ(K_y A_z, \text{к}). \quad (1)$$

С другой стороны, в соответствии с моделью [1]

$$\Delta_p H(K_y, A_z) = \Delta H_0 + \Delta H_{вз}. \quad (2)$$

Здесь $\Delta H_0 = 114,174 z_K^2 z_A^2 f_1$ – энтальпия нуля отсчета, $\Delta H_{вз} = 103,7074 A_M z_K z_A K f_2 r_p^{-1}$ – энтальпия электромагнитного взаимодействия. Числовые коэффициенты ($\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) представляют собой комбинацию фундаментальных физических констант [1]; z_K, z_A – формальные заряды катиона и аниона соответственно (степень окисления с учетом числа частиц); A_M – число Маделунга конечной структуры (квазикубической); K – координационное число катиона; f_1 и f_2 – функции структуры, представляющие собой комбинацию структурных констант исходной ($f_{исх}$, «память») и конечной ($f_{кк}$, квазикуба) структур; r_p – межструктурное расстояние в ячейке квазикуба. Математический аппарат модели, по сути, сводится к совместному решению уравнений (1) и (2). Проиллюстрируем применение модели.

Энтальпийные характеристики метасиликатов щелочных металлов Me_2SiO_3 . Силикаты щелочных металлов кристаллизуются в ромбической (Р) сингонии. Исходные данные:

$$z_K = z_{Me^+} \cdot n_{Me^+} = 1 \cdot 2 = 2; \quad z_A = z_{SiO_3^{2-}} \cdot n_{SiO_3^{2-}} = 2 \cdot 1 = 2;$$

$$A_M = A_M (CaF_2^*) = 1,259695; \quad K = 6;$$

$$f_1 = f_P f_{кк} = \sqrt{3} \frac{\sqrt{2}}{2} = 1,224745^{**}, \quad f_2 = f_{прим} + f_{кк} = 1 + \left(3 \frac{\sqrt{2}}{2}\right)^2 = 2,5;$$

$$\Delta H_0 = 114,174 \cdot (1^2 \cdot 2) \cdot (2^2 \cdot 1) \cdot 1,224745 = 1118,672;$$

$$\Delta H_{вз} = 103,7074 \cdot 1,259695 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 6 \cdot 2,5 r_p^{-1} = 7838,3815 r_p^{-1}.$$

Тогда окончательно уравнение (2) для соединений типа Me_2SiO_3 будет выглядеть следующим образом:

$$\Delta_p H = 1118,672 + 7838,3815 r_p^{-1}. \quad (3)$$

Для метасиликатов щелочных металлов уравнение (1) примет вид:

$$\Delta_p H(Me_2SiO_3) = 2 \Delta_f H^\circ(Me^+, \gamma) + \Delta_f H^\circ(SiO_3^{2-}, \gamma) - \Delta_f H^\circ(Me_2SiO_3, \kappa). \quad (4)$$

Решим это уравнение относительно неизвестной величины $\Delta_f H^\circ(SiO_3^{2-}, \gamma)$:

$$\Delta_f H^\circ(SiO_3^{2-}, \gamma) = \Delta_p H(Me_2SiO_3) - 2 \Delta_f H^\circ(Me^+, \gamma) + \Delta_f H^\circ(Me_2SiO_3, \kappa). \quad (5)$$

Тогда, для метасиликата калия K_2SiO_3

$$\Delta_f H^\circ(SiO_3^{2-}, \gamma) = \Delta_p H(K_2SiO_3) - 2 \Delta_f H^\circ(K^+, \gamma) + \Delta_f H^\circ(K_2SiO_3, \kappa).$$

Или, используя уравнение (3)

$$\Delta_f H^\circ(SiO_3^{2-}, \gamma) = (1118,672 + 7838,3815 r_p^{-1}) - 2 \Delta_f H^\circ(K^+, \gamma) + \Delta_f H^\circ(K_2SiO_3, \kappa).$$

После подстановки в уравнение известных справочных данных по K_2SiO_3 ($r_p = 3,53796 \text{ \AA}$ [1]; $\Delta_f H^\circ(K^+, \gamma) = 514,007 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$ [4]; $\Delta_f H^\circ(K_2SiO_3, \kappa) = 1590,338 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$ [5]) получим $\Delta_f H^\circ(SiO_3^{2-}, \gamma) = 715,831 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$. Аналогичные вычисления по данным для метасиликата натрия Na_2SiO_3 дают значение $\Delta_f H^\circ(SiO_3^{2-}, \gamma) = 715,619 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$. Средняя величина стандартной энтальпии образования газообразного силикат-иона по результатам двух расчетов составляет $715,725 \pm 0,106 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$.

* Аналогия строится на принципе пространственного подобия: молекулы типа AB_2 ($A = Ca, SiO_3^{2-}$).

** Методика и результаты расчетов структурных характеристик рассмотрены ранее в работе [3].

Химия твердого тела

Хорошая согласованность величины $\Delta_f H^\circ(\text{SiO}_3^{2-}, \text{г})$ позволяет использовать ее для других расчетов. В справочной литературе не найдены значения $\Delta_f H^\circ(\text{Me}_2\text{SiO}_3, \text{к})$ для метасиликатов рубидия, цезия и франция. Поэтому уравнение (4) для этих соединений решается относительно $\Delta_f H^\circ(\text{Me}_2\text{SiO}_3, \text{к})$:

$$\Delta_f H^\circ(\text{Me}_2\text{SiO}_3, \text{к}) = 2\Delta_f H^\circ(\text{Me}^+, \text{г}) + \Delta_f H^\circ(\text{SiO}_3^{2-}, \text{г}) - \Delta_p H(\text{Me}_2\text{SiO}_3)$$

с использованием полученного ранее среднего значения $\Delta_f H^\circ(\text{SiO}_3^{2-}, \text{г})$.

Исходные данные и результаты некоторых расчетов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Энтальпийные характеристики метасиликатов щелочных металлов Me_2SiO_3

Me $r(\text{Me}^+)$, [1]	r_p , [1]	$\Delta_f H^\circ(\text{Me}^+, \text{г})$, [4]	$-\Delta_f H^\circ(\text{Me}_2\text{SiO}_3, \text{к})$, [5] $-\Delta_f H^\circ(\text{Me}_2\text{SiO}_3, \text{к})$, ур. (4)	$\Delta_p H$, ур. (3)	$\Delta_f H^\circ(\text{SiO}_3^{2-}, \text{г})$, ур. (5)
1	2	3	4	5	6
Na 0,94880	3,29400	609,542	1563,561±5,021 1563,453	3498,264	715,619
K 1,33053	3,53796	514,007	1590,338±5,021 1590,444	333,183	715,831
Rb 1,48148	3,65655	490,129	– 1566,345	3262,328	(715,725±0,106)
Cs 1,68161	3,82375	458,402	– 1535,060	3168,589	(715,725±0,106)
Fr 1,71438	3,85194	455,235	– 1527,395	3153,590	(715,725±0,106)

Таким образом, с использованием модели расчета энтальпии кристаллической решетки [1] впервые определена стандартная энтальпия образования частицы SiO_3^{2-} в газообразном состоянии. Вычислены энтальпии электромагнитного взаимодействия $\Delta H_{\text{вз}}$ и энтальпии кристаллических решеток $\Delta_p H$ метасиликатов щелочных металлов. Для соединений Me_2SiO_3 , где Me – это Rb, Cs и Fr, полученные значения $\Delta H_{\text{вз}}$, $\Delta_p H$ и $\Delta_f H^\circ(\text{Me}_2\text{SiO}_3, \text{к})$ имеют предсказательный характер.

Энтальпийные характеристики метасиликатов щелочноземельных металлов MeSiO_3 . Метасиликаты щелочноземельных металлов кристаллизуются в различных сингониях. Для исследования выбрана одна из структур моноклинной сингонии, для которой в справочной литературе приведены наиболее полные данные. Методика расчетов необходимых структурных характеристик силикатов подробно изложена в [3]. В расчетах были использованы следующие констан-

ты: структурная постоянная $\alpha = \frac{3}{8} \cdot \frac{3\sqrt{3}}{4} = 0,487139$; за базовую структуру при определении де-

баевского радиуса экранирования принята структура сфалерита $r_D^\circ = r_D^\circ(\text{ZnS}) = 17,418081$ [1], тогда окончательно дебаевский радиус экранирования $r_D = 19,051525$; функция заряда

$$f(z) = \left(1 + \sqrt{2 \cdot 2 - 1}\right) = 2,732051; \text{ структурная функция } f(c) = \left(1 + \frac{\sqrt{2}}{3\sqrt{3}}\right)^{-1} \cdot 2(\sqrt{2} - 1) = 0,396631.$$

Результаты вычислений межструктурных расстояний r_p этих силикатов представлены в табл. 2 (колонка 2).

Таблица 2

Энтальпийные характеристики метасиликатов щелочноземельных металлов MeSiO_3

Me $r(\text{Me}^{2+})$, [1]	r_p , [3]	$\Delta_f H^\circ(\text{Me}^{2+}, \text{г})$, [6]	$-\Delta_f H^\circ(\text{MeSiO}_3, \text{к})$, [6] $-\Delta_f H^\circ(\text{MeSiO}_3, \text{к})$, ур. (7)	$\Delta_p H$, ур. (6)	$\Delta_f H^\circ(\text{SiO}_3^{2-}, \text{г})$, ур. (7)
1	2	3	4	5	6
Ca 1,01202	3,39721	1919,167± ±0,837	1633,559±1,674 1633,512	4268,282	715,556
Sr 1,15779	3,47351	1780,677± ±2,092	1666,613±2,052 1666,660	4162,940	715,650
Ba 1,36361	3,61074	1653,140± ±1,255	1615,948±2,636 1615,948	3984,691	715,603
Ra 1,38269	3,62467	1521,023± ±8,368	– 1630,715	3967,341	(715,603±0,030)

Для метасиликатов щелочноземельных металлов характерны следующие исходные данные.

$$z_K = z_A = 2;$$

$$A_M = A_M(\text{CaF}_2) = 1,259695; K = 6;$$

$$f_1 = f_M f_{\text{КК}} = \frac{\sqrt{3}}{3} \cdot \frac{1}{2} = 0,288675, f_2 = f'_M f'_{\text{КК}} = 3\sqrt{3} \cdot 1 = 5,196152.$$

Слагаемые уравнения (2) после подстановки:

$$\Delta H_0 = -114,174 \cdot (2^2 \cdot 1) \cdot (2^2 \cdot 1) \cdot 0,288675 = -527,347;$$

$$\Delta H_{\text{вз}} = 103,7074 \cdot 1,259695 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 6 \cdot 5,196152 r_p^{-1} = 16291,770 r_p^{-1}.$$

Окончательно уравнение (2) для MeSiO_3 (Me – щелочноземельные металлы) выглядит:

$$\Delta_p H = -527,347 + 16291,770 r_p^{-1}. \quad (6)$$

Уравнение (1) применительно к метасиликатам щелочноземельных металлов примет вид:

$$\Delta_p H(\text{MeSiO}_3) = \Delta_f H^\circ(\text{Me}^{2+}, \text{г}) + \Delta_f H^\circ(\text{SiO}_3^{2-}, \text{г}) - \Delta_f H^\circ(\text{MeSiO}_3, \text{к}). \quad (7)$$

С помощью уравнений (6) и (7), используя справочные данные, может быть рассчитана стандартная энтальпия образования СЭО газообразного силикат-иона $\Delta_f H^\circ(\text{SiO}_3^{2-}, \text{г})$.

Необходимые исходные данные и результаты расчетов по метасиликатам кальция, стронция и бария помещены в табл. 2. По результатам трех вычисления среднее значение $\Delta_f H^\circ(\text{SiO}_3^{2-}, \text{г})$ составило $715,603 \pm 0,030$, что хорошо согласуется с величиной, полученной ранее для метасиликатов щелочных металлов (см. табл. 1). Обратным ходом расчета с использованием среднего значения $\Delta_f H^\circ(\text{SiO}_3^{2-}, \text{г})$ получены предсказательные значения СЭО кристаллического метасиликата радия.

Энтальпийные характеристики ортосиликатов щелочноземельных металлов Me_2SiO_4 ($2\text{MeO} \cdot \text{SiO}_2$). Ортосиликаты щелочноземельных металлов кристаллизуются в ромбической сингонии (структура K_2SO_4 , $\text{Pnam} - 4$). Структурные характеристики, необходимые при определении термических констант, получены по методике, изложенной в работе [3]. При проведении

расчетов использованы следующие константы. Структурная постоянная $\alpha = \alpha_p \alpha_{\text{КК}} = \frac{3}{8} \cdot \frac{3\sqrt{3}}{4} =$

$= 0,487139$. Дебаевский радиус экранирования $r_D = r_D^\circ f(z) f(c) = 14,892723$. При этом в качестве базовой принята структура флюорита $r_D^\circ = r_D^\circ(\text{CaF}_2) = 15,418081$, что следует из общей формулы K_2A . Функция заряда $f(z) = (1 + \sqrt{z_K z_A - 1}) = (1 + \sqrt{2 \cdot 2 - 1}) = 2,732051$. Структурная функция

$f(c) = f_p f_{\text{КК}} = \frac{3}{8} \cdot \frac{2\sqrt{2}}{3} = 0,3535534$. Результаты вычислений межструктурных расстояний r_p

ортосиликатов щелочноземельных металлов представлены в табл. 3 (колонка 2).

Энтальпийные характеристики ортосиликатов щелочноземельных металлов Me_2SiO_4

Me $r(\text{Me}^{2+})$, [1]	r_p , [3]	$\Delta_f H^\circ(\text{Me}^{2+}, \text{г})$, [6]	$-\Delta_f H^\circ(\text{Me}_2\text{SiO}_4, \text{к})$, [6] $-\Delta_f H^\circ(\text{Me}_2\text{SiO}_4, \text{к})$, ур. (9)	$\Delta_p H$, ур. (8)	$\Delta_f H^\circ(\text{SiO}_3^{2-}, \text{г})$, ур. (9)
1	2	3	4	5	6
Ca 1,01202	3,56726	1919,167± ±0,837	2316,681±4,184 2316,917	7939,979	715,836
Sr 1,15779	3,61209	1780,677± ±2,092	2421,156±2,510 2421,143	7767,242	715,479
Ba 1,36361	3,72040	1653,140± ±1,255	2275,678±4,602 2276,042	7367,054	715,968
Ra 1,38269	3,73223	1521,023± ±8,368	– 2297,974	7324,752	(715,617±0,236)

Исходные данные для ортосиликатов щелочноземельных металлов:

$$z_K = z_A = 2;$$

$$A_M = A_M(\text{CaF}_2) = 1,259695; K = 6;$$

$$f_1 = f_p f_{\text{кк}} = \left[1 + \left(\frac{\sqrt{2}}{3} \right)^2 \right]^{-1} \cdot 2 = 1,636364, \quad f_2 = f'_p f'_{\text{кк}} = f'_p f'_{\text{терр}} = \left(1 + \frac{5}{9} \right)^{-1} \cdot \frac{8}{3\sqrt{3}} = 7,917947.$$

Слагаемые уравнения (2) после подстановки исходных данных:

$$\Delta H_0 = -114,174 \cdot (2^2 \cdot 2) \cdot (2^2 \cdot 1) \cdot 1,636364 = -5978,567;$$

$$\Delta H_{\text{вз}} = 103,7074 \cdot 1,259695 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 1 \cdot 6 \cdot 7,917947 r_p^{-1} = 49651,106 r_p^{-1}.$$

Окончательно уравнение (2) для Me_2SiO_4 (Me – щелочноземельные металлы):

$$\Delta_p H = -5978,567 + 49651,106 r_p^{-1}. \quad (8)$$

Уравнение (1) для ортосиликатов щелочноземельных металлов примет вид:

$$\Delta_p H(\text{Me}_2\text{SiO}_4) = 2\Delta_f H^\circ(\text{Me}^{2+}, \text{г}) + \Delta_f H^\circ(\text{SiO}_3^{2-}, \text{г}) + \Delta_f H^\circ(\text{O}^{2-}, \text{г}) - \Delta_f H^\circ(\text{Me}_2\text{SiO}_4, \text{к}). \quad (9)$$

Порядок расчетов рассмотрим на примере Ca_2SiO_4 . Для него $r_p = 3,56726$;

$$\Delta_f H^\circ(\text{Ca}^{2+}, \text{г}) = 1919,167 [6]; \quad \Delta_f H^\circ(\text{Ca}_2\text{SiO}_4, \text{к}) = -2316,681 [6]; \quad \Delta_f H^\circ(\text{O}^{2-}, \text{г}) = 1069,128 [1].$$

По уравнению (8) вычислим энтальпию кристаллической решетки:

$$\Delta_p H = -5978,567 + 49651,106 \cdot 3,56726 = 7939,979.$$

Решим уравнение (9) относительно $\Delta_f H^\circ(\text{SiO}_3^{2-}, \text{г})$:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{SiO}_3^{2-}, \text{г}) &= \Delta_p H(\text{Ca}_2\text{SiO}_4) - 2\Delta_f H^\circ(\text{Ca}^{2+}, \text{г}) - \Delta_f H^\circ(\text{O}^{2-}, \text{г}) + \Delta_f H^\circ(\text{Ca}_2\text{SiO}_4, \text{к}) = \\ &= 7939,979 - 2 \cdot 1919,167 - 1069,128 - 2316,681 = 715,836. \end{aligned}$$

Аналогичные расчеты проведены для ортосиликатов стронция и бария. Справочные данные и результаты расчетов приведены в табл. 3. По данным колонки 6 получено среднее значение стандартной энтальпии газообразного силикат-иона $\Delta_f H^\circ(\text{SiO}_3^{2-}, \text{г}) = 715,617 \pm 0,236$.

Таким образом, результаты расчетов энтальпийных характеристик ортосиликатов щелочноземельных металлов (см. табл. 3) обнаруживают хорошее согласие величины СЭО силикат-иона в газообразном состоянии с данными, полученными для метасиликатов щелочных и щелочноземельных металлов (см. табл. 1, 2).

Заключение

1. Использование уравнений трех моделей: эффективных ионных радиусов, метаморфозы кристаллических структур в квазикубическую и энтальпии кристаллической решетки – позволило впервые рассчитать энтальпийные характеристики метасиликатов щелочных и щелочноземельных металлов (см. табл. 1, 2).

мельных металлов, ортосиликатов щелочноземельных металлов. Расчеты проведены, опираясь на сведения справочных (академических) изданий по термодинамическим константам и рентгеновским данным по сингониям и структурам веществ.

2. По данным для восьми рассмотренных соединений вычислена стандартная энтальпия образования газообразного силикат-иона $\Delta_f H^\circ (\text{SiO}_3^{2-}, \text{г})$, составившая $715,648 \pm 0,067$ кДж/моль·К. Это подтверждает предположение о том, что основная анионная составляющая в силикатах находится в форме SiO_3^{2-} .

3. Комплексная модель обладает предсказательностью, что позволило вычислить энтальпийные характеристики (энтальпии электромагнитного взаимодействия и энтальпии разрушения кристаллической решетки) и стандартные энтальпии образования метасиликатов рубидия, цезия, франция и радия, а так же ортосиликата радия.

Литература

1. Рябухин, А.Г. Эффективные ионные радиусы. Энтальпия кристаллической решетки. Энтальпия гидратации ионов: моногр. / А.Г. Рябухин. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2000. – 115 с.
2. Рябухин, А.Г. Математическая модель метаморфизма кристаллических структур в кубическую / А.Г. Рябухин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2007. – Вып. 9. – № 21(93) – С. 3–6.
3. Груба, О.Н. Структурные фрагменты силикатов на основе sp-элементов / О.Н. Груба, Н.В. Германюк, А.Г. Рябухин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2010. – Вып. 4. – № 31(207). – С. 90–96.
4. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справ. изд. в 4 т. / под ред. В.П. Глушко. – М.: Наука, 1982. – Т. IV, кн. 2. – 559 с.
5. Термические константы веществ: справ: в 10 вып. / под ред. В.П. Глушко. – М.: ВИНТИ АН СССР, 1978. – Вып. 8. – Ч. I. – 527 с.
6. Термические константы веществ: спр. в 10 вып. / под ред. В.П. Глушко. – М.: ВИНТИ АН СССР, 1979. – Вып. 9. – Ч. I. – 574 с.
7. Справочник химика / под ред. Б.П. Никольского. – Л.: Химия. – 1971. – Т. 1. – 1071 с.

Поступила в редакцию 10 января 2012 г.

CORRELATION BETWEEN STRUCTURE AND ENTHALPY PROPERTIES OF ALKALINE AND ALKALI-EARTH METALS META- AND ORTHOSILICATES

Using equations of model of effective ionic radii, metamorphosis of crystalline structures into cubic ones and enthalpies of a crystal lattice on the basis of X-ray and thermodynamic data of alkaline (Na, K), alkaline-earth (Ca, Sr, Ba) metasilicates and alkaline-earth (Ca, Sr, Ba) orthosilicates for the first time calculated standart energy of formation ($\text{SiO}_3^{2-}, \text{g}$), namely $715,65 \pm 0,07$ kJ·mole⁻¹. For Rb, Cs, Fr, Ra metasilicates and Ra orthosilicates it is estimated their enthalpies of interstructural interactions, enthalpies of crystal lattices and standart energy of formation.

Keywords: orthosilicates, metasilicates, silicate-ion, alkaline metals, alkaline-earth metals, standart energy of formation.

Gruba Oksana Nikolaevna – PhD (Chemistry), Associate Professor, Inorganic Chemistry Subdepatment. South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Груба Оксана Николаевна – кандидат химических наук, доцент, кафедра неорганической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: grox73@mail.ru

Химия твердого тела

Germanyuk Nina Vasilievna – PhD (Chemistry), Associate Professor, Physical Chemistry Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Германюк Нина Васильевна – кандидат химических наук, доцент, кафедра физической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

Ryabukhin AleksandrGrigorevich – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Physical Chemistry Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Рябухин Александр Григорьевич – доктор химических наук, профессор, кафедра физической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: ryabukhin@inbox.ru

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

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

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

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

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

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

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

7. Плата за публикацию не взимается.

ВЕСТНИК ЮЖНО-УРАЛЬСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 1(260) 2012

Серия
«ХИМИЯ»
Выпуск 7

Компьютерная верстка С.В. Буновой

Издательский центр Южно-Уральского государственного университета

Подписано в печать 12.01.2012. Формат 60×84 1/8. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 6,04. Тираж 500 экз. Заказ 4/5.

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