



ВЕСТНИК

**ЮЖНО-УРАЛЬСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО
УНИВЕРСИТЕТА**

**2015
Т. 7, № 1**

ISSN 2076-0493

СЕРИЯ

«ХИМИЯ»

Решением ВАК России включен в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий

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

Журнал публикует рецензированные статьи по научным исследованиям, выполненным в различных отраслях химической науки: неорганическая химия, органическая химия, аналитическая химия, физическая химия и химия твёрдого тела. Приветствуется публикация статей по смежным отраслям. Редакционная коллегия поддерживает высокий уровень публикаций, строго придерживаясь политики независимой сторонней экспертизы, выполненной специалистами в соответствующей области, квалификация которых подтверждена общепризнанными наукометрическими показателями.

Основной целью журнала является пропаганда актуальных научных исследований и содействие формированию наиболее перспективных направлений.

Редакционная коллегия

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., чл.-корр. РАН **Русинов В.Л.;**

д.х.н., проф. **Шарутина О.К.;**

PhD, Full Professor (Spain) **Garcia J.R.;**

PhD (Spain) **Khainakov S.A.**



BULLETIN

OF THE SOUTH URAL
STATE UNIVERSITY

SERIES

“CHEMISTRY”

2015

Vol. 7, no. 1

ISSN 2076-0493

Vestnik Yuzhno-Ural'skogo Gosudarstvennogo Universiteta.
Seriya “Khimiya”

South Ural State University

The journal publishes peer-reviewed papers on scientific research in various branches of chemical science: inorganic chemistry, organic chemistry, analytical chemistry, physical chemistry and solid-state chemistry. The papers in related branches are welcome. The editorial board keeps the high quality of publications, strictly adhering to the policy of independent third-party expert opinion, expressed by specialists in the corresponding branches, whose qualification is confirmed by generally recognized scientometrical indicators.

The main aim of the journal is the promotion of actual scientific research and assistance in formation of the most advanced directions.

Editorial board

D.G. Kim, Doctor of Science (Chemistry), Full Professor, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

V.V. Avdin, Doctor of Science (Chemistry), Full Professor, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

T.V. Mosunova, PhD (Chemistry), Associate professor, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

V.G. Bamburov, Doctor of Science (Chemistry), Full Professor, corresponding member of the Russian Academy of Sciences, The Institute of Solid State Chemistry, Ekaterinburg, Russian Federation

V.L. Rusinov, Doctor of Science (Chemistry), Full Professor, corresponding member of the Russian Academy of Sciences, The Institute of Organic Synthesis, Ekaterinburg, Russian Federation

O.K. Sharutina, Doctor of Science (Chemistry), Full Professor, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

J.R. García, PhD, Full Professor, University of Oviedo, Oviedo, Spain

S.A. Khainakov, PhD, Researcher, University of Oviedo, Mieres, Spain

СОДЕРЖАНИЕ

Органическая химия

SHARUTIN V.V., SHARUTINA O.K. The structure of tetraphenylantimony dibenzoylmethanate. The factors affecting the strength of ligand binding in antimony (V) β -diketonate complexes	5
КИМ Д.Г., БЕРДНИКОВА Е.В., МОСУНОВА Т.В. Исследование производных 8-аминохинолина методом хроматомасс-спектрометрии	12

Физическая химия

ЖЕРЕБЦОВ Д.А., ГАЛИМОВ Д.М., ЗАГОРУЛЬКО О.В., ФРОЛОВА Е.В., ЗАХАРОВ В.Г., МИХАЙЛОВ Г.Г. Выбор условий для измерения размера макромолекул методом динамического рассеяния света	20
ЛЕОНОВИЧ Б.И., ТРОФИМОВ Е.А., ДИЛЬДИН А.Н. Термодинамический анализ систем «металл – кислород»	30
ЛЕОНОВИЧ Б.И., ТРОФИМОВ Е.А., ДИЛЬДИН А.Н. Термодинамический анализ системы «хром – никель – кислород»	38

Краткие сообщения

KRIVTSOV I.V., KASATKINA D.D., AVDIN V.V. Features of thermal decomposition of a new precursor for Mg–Zr mixed oxide preparation	47
YUDINA E.P., FROLOVA A.V., KRIVTSOV I.V., AVDIN V.V. Analysis of products formed in hydrothermal processing of yttrium nitrate and yttrium chloride	51

CONTENTS

Organic Chemistry

SHARUTIN V.V., SHARUTINA O.K. The structure of tetraphenylantimony dibenzoylmethanate. The factors affecting the strength of ligand binding in antimony(V) β -diketonate complexes	5
KIM D.G., BERDNIKOVA E.V., MOSUNOVA T.V. Study of 8-aminoquinoline derivatives by gas chromatography-mass spectrometry	12

Physical Chemistry

ZHEREBTSOV D.A., GALIMOV D.M., ZAGORULKO O.V., FROLOVA E.V., ZAKHAROV V.G., MIKHAILOV G.G. The choice of conditions for measuring the size of macromolecules by the method of dynamic light scattering	20
LEONOVICH B.I., TROFIMOV E.A., DIL'DIN A.N. Thermodynamic analysis of the metal – oxygen systems	30
LEONOVICH B.I., TROFIMOV E.A., DIL'DIN A.N. Thermodynamic analysis of the chromium – nickel – oxygen system	38

Brief reports

KRIVTSOV I.V., KASATKINA D.D., AVDIN V.V. Features of thermal decomposition of a new precursor for Mg–Zr mixed oxide preparation	47
YUDINA E.P., FROLOVA A.V., KRIVTSOV I.V., AVDIN V.V. Analysis of products formed in hydrothermal processing of yttrium nitrate and yttrium chloride	51

THE STRUCTURE OF TETRAPHENYLANTIMONY DIBENZOYLMETHANATE. THE FACTORS AFFECTING THE STRENGTH OF LIGAND BINDING IN ANTIMONY(V) β -DIKETONATE COMPLEXES

V.V. Sharutin, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, vvsharutin@rambler.ru
O.K. Sharutina, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, sharutinao@mail.ru

Tetraphenylantimony dibenzoylmethanate (1) was obtained by substitution reaction from pentaphenylantimony and dibenzoylmethane (2) in toluene. The ligand is bidentate in molecule 1, antimony atom has octahedral coordination (trans-angles CSbO and CSbC 165.7(1)°, 168.7(1)° and 159.4(2)°, distances Sb–O 2.256(3), 2.235(3) Å, Sb–C 2.157(4)–2.170(4) Å). Compound 2 is in the enol form in the crystal, the length of C=O and O–C bonds are equal to 1.283 (2) and 1.303(2) Å.

Keywords: tetraphenylantimony dibenzoylmethanate, dibenzoylmethane, molecular structures, X-ray analysis.

Introduction

The β -diketones are bidentate chelating ligands, which form many complexes with transition metals. These complexes are well-studied and are of practical use. Chelate complexes with β -diketones are known for some non-transition metals. Thus, the existence of uncompleted d -orbitals with the lowest energy of the antimony atom determines its acceptor properties for electron pairs, provided by various donor molecules or intramolecular donor centers. This type of metal – ligand binding appears in organoantimony(V) β -diketonates where antimony atom is hexacoordinated. The synthesis of a sufficiently large number of antimony β -diketonate complexes are described in the literature, for example [1–7], but only a few of these complexes with acetylacetonate ligands are characterized structurally: Ph₂SbCl₂[OC(Me)CHC(Me)O] [8, 9], MeCl₃Sb[OC(Me)CHC(Me)O] [8], Me₂Br₂Sb[OC(Me)CHC(Me)O] [8], Ph₄Sb[OC(Me)CXC(Me)O], where X = H [10], Cl [11], Et, All [12], Ph [13, 14], SBu [14].

Analysis of the geometric characteristics of the established structures has allowed us to identify some dependences of the ligand binding strength, electron density distribution in the chelate cycle and distortion of octahedral polyhedron of the central atom from the nature of the substituents at the antimony atom and γ -substituents of acetylacetone [15].

In continuation of the study of the ligand chemical nature influence on the structure of tetraphenylantimony β -diketonates we have determined the structure of tetraphenylantimony dibenzoylmethanate (1) and the original dibenzoylmethane (2).

Experimental

Synthesis of tetraphenylantimony dibenzoylmethanate (1) was realized by the method known from [7]. Yield 82 %, mp: 223–225°C.

IR spectrum (ν , cm⁻¹): 3067, 3047, 1591, 1518, 1477, 1450, 1429, 1363, 1329, 1303, 1225, 1180 (cp.), 1085, 1021, 998, 935, 842, 771, 730, 718, 694, 656, 619, 520, 458, 450.

IR spectra were recorded on the Bruker Tensor 27 FT-IR spectrometer using KBr pellet, spectra were measured in the range 4000–400 cm⁻¹.

The X-ray diffraction analyses of crystals 1 and 2 were carried out on the D8 Quest Bruker diffractometer (Mo K α -radiation, λ = 0.71073 Å, graphite monochromator). Data were collected and edited, unit cell parameters were refined, and an absorption correction was applied using the *SMART* and *SAINT-Plus* programs [16]. All calculations on structure determination and refinement were performed

Органическая химия

using the *SHELXL/PC* programs [17]. The structures **1** and **2** were determined by a direct method and refined by the least-squares method in the anisotropic approximation for non-hydrogen atoms. The main crystallographic data and refinement results for structures **1** and **2** are listed in Table 1. Selected bond lengths and bond angles are given in Table 2.

Table 1
Crystallographic data and the experimental and structure refinement parameters for compounds 1–2

Parameter	Value	
	1	2
Empirical formula	C ₃₉ H ₃₁ O ₂ Sb	C ₁₅ O ₂ H ₁₂
Formula weight	653,40	224,25
<i>T</i> , K	296(2)	296(2)
Crystal system	Monoclinic	Orthorhombic
Space group	P2 ₁ /n	Pbca
<i>a</i> , Å	11.3741(3)	8.7609(3)
<i>b</i> , Å	14.9349(4)	10.8556(3)
<i>c</i> , Å	18.9137(6)	24.4698(8)
α , deg	90.00	90.00
β , deg	101.7630(10)	90.00
γ , deg	90.00	90.00
<i>V</i> , Å ³	3145.42(15)	2327.20(13)
<i>Z</i>	4	8
ρ (calcd.), g/cm ³	1.380	1.280
μ , mm ⁻¹	0.910	0.084
<i>F</i> (000)	1328.0	944.0
Crystal size, mm)	0.33 × 0.14 × 0.11	1.37 × 0.6 × 0.39
θ Range of data collection, deg	2.9 – 26.41°	3.1 – 26.41°
Range of refraction indices	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18, -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -30 ≤ <i>l</i> ≤ 30
Measured reflections	42462	55097
Independent reflections	6450	2387
<i>R</i> _{int}	<i>R</i> _{int} = 0.0677	<i>R</i> _{int} = 0.0393
Refinement variables	379	155
<i>GOOF</i>	1.042	1.468
<i>R</i> factors for $F^2 > 2\sigma(F^2)$	<i>R</i> ₁ = 0.0438, <i>wR</i> ₂ = 0.0995	<i>R</i> ₁ = 0.0553, <i>wR</i> ₂ = 0.1672
<i>R</i> factors for all reflections	<i>R</i> ₁ = 0.0834, <i>wR</i> ₂ = 0.1190	<i>R</i> ₁ = 0.0663, <i>wR</i> ₂ = 0.1825
Residual electron density (min/max), e/Å ³	2.17/Å–0.58	0.26/–0.32

Table 2
Selected bond lengths and bond angles in the structures of compounds 1–2

Bond	<i>d</i> , Å	Angle		ω, deg	Bond	<i>d</i> , Å	Angle		ω, deg
		1					2		
Sb(1)–C(1)	2.157(4)	C(1)Sb(1)C(21)	159.37(17)		C(1)–C(7)	1.481(2)	C(1)C(7)C(8)	122.57(13)	
Sb(1)–C(11)	2.157(5)	C(11)Sb(1)O(1)	165.68(14)		C(7)–C(8)	1.409(2)	C(7)C(8)C(9)	120.93(13)	
Sb(1)–C(21)	2.160(4)	C(31)Sb(1)O(2)	168.70(15)		C(8)–C(9)	1.389(2)	C(8)C(9)C(10)	124.07(13)	
Sb(1)–C(31)	2.170(4)	O(1)Sb(1)O(2)	79.10(11)		C(9)–C(10)	1.480(2)	C(1)C(7)O(1)	117.53(12)	
Sb(1)–O(1)	2.256(3)	C(1)Sb(1)C(31)	96.00(16)		O(1)–C(7)	1.283(2)	C(8)C(7)O(1)	119.89(13)	
Sb(1)–O(2)	2.235(3)	C(1)Sb(1)C(11)	97.14(17)		O(2)–C(9)	1.303(2)	C(8)C(9)O(2)	120.52(13)	
O(1)–C(49)	1.277(5)	C(11)Sb(1)C(31)	104.49(18)		C(1)–C(2)	1.384(2)	C(10)C(9)O(2)	115.41(13)	
O(2)–C(47)	1.287(5)	C(11)Sb(1)C(21)	95.46(19)		C(1)–C(6)	1.396(2)			
C(48)–C(49)	1.392(6)	C(21)Sb(1)C(31)	96.57(17)		C(2)–C(3)	1.380(2)			
C(48)–C(47)	1.395(6)	C(1)Sb(1)O(1)	82.28(14)		C(10)–C(11)	1.397(2)			
C(49)–C(51)	1.491(6)	C(1)Sb(1)O(2)	80.58(14)		C(10)–C(15)	1.383(2)			
C(47)–C(41)	2.490(6)	C(47)C(48)C(49)	126.9(4)		C(12)–C(13)	1.372(3)			

The full tables of atomic coordinates, bond lengths, and bond angles were deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC 998579, and 998580 for compounds **1** and **2**, respectively; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Results and Discussion

According to the X-ray diffraction data, in the complex **1** the antimony atom has a distorted octahedral coordination with the chelate ring in the equatorial position (Fig. 1). The axial angle C(1)SbC(21) is equal to $159.37(17)^\circ$, the diagonal angles at the equatorial plane C(11)SbO(1) and C(31)SbO(2) are equal to $165.68(14)^\circ$ and $168.70(15)^\circ$, respectively. Deviations of the atoms O(1), O(2), C(11), C(31) and Sb from the equatorial plane are $+0,036$, $-0,035$, $+0,030$, $-0,029$ and $+0,005$ Å, respectively. The sum of angles in the equatorial plane is equal to 360° . Six-membered metallocycle [SbO₂C₃] is distorted so that the planes of the two half-cycles [O₂Sb] and [O₂C₃] form an angle of 156.4° , i.e. there is an inflection on the O–O diagonal. The planes of the phenyl rings C(41)–C(46) and C(51)–C(56) form angles of 27.8° and 7.8° with the plane [O₂C₃], respectively.

The Sb–C bond lengths in the equatorial (2.157(4), 2.170(4) Å) and axial (2.157(4), 2.160(4) Å) positions are not very different from each other. The ligand demonstrates anisobidentate character of coordination: the Sb–O(1) and Sb–O(2) distances are 2.256(3) and 2.235(3) Å. The O(1)–C(49) and O(2)–C(47) bonds in the cycle do not differ much (1.277 (5) and 1.287 (5) Å), the same is true about the C(48)–C(49) and C(48)–C(47) (1.392(6) and 1.395(6) Å).

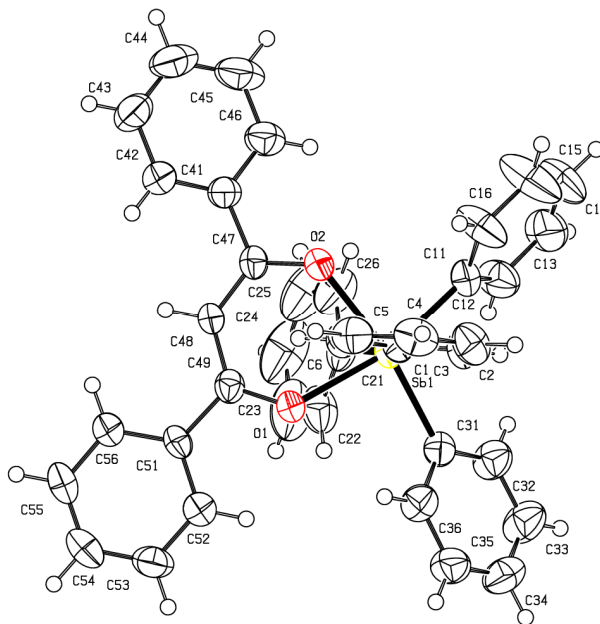


Fig. 1. The structure of the compound **1**

The valence angles at the antimony atom in the molecule of tetraphenylantimony γ -phenylacetylacetonate are close to those observed in the compound **1**, however, the binding of ligand to the central atom (the Sb–O distances are 2.215(1) and 2.228(1) Å [14]) is stronger. Since the strength of the donor-acceptor interaction is due to both the acceptor ability of the metal and donor properties of the ligand, it can be assumed that the methyl groups with the positive inductive effect play the decisive role in strengthening these properties of γ -penylacetylacetonate ligand. The effect of the group nature at the antimony atom and the chelate cycle on the ligand binding strength to the central atom can be seen in the inorganic complexes Cl₄Sb[OC(Ph)CHC(Ph)O] [18] and Cl₄Sb[OC(Me)CHC(Me)O] [18, 19]. In tetrachloroantimony dibenzoylmethanate with symmetrical ligand coordination the Sb–O bond length (2.011(4) Å) is close to the sum of the covalent radii of antimony and oxygen atoms (2.07 Å [20]) that can be explained by an increase in acceptor properties of the antimony atom having four electron-withdrawing substituents (Cl atoms). Replacement of the phenyl groups, showing a weak negative inductive effect, by methyl groups in the chelate cycle of tetrachloroantimony acetylacetonate leads to greater consolidation of ligand binding (the Sb–O bonds are 1.928(11) and 1.991(14) Å). Strengthening

of the Sb–O bonds in inorganic complexes is accompanied by some lengthening of the C–O bonds in the chelate cycle (1.298(5) and 1.318(19), 1.320(19) Å, respectively).

The above analysis of the structural data demonstrates that the strength of the chelate cycle in tetraphenylantimony β -diketonate is significantly affected by the nature of the substituent not only in the γ -position, as stated previously [15].

β -Diketone **2** is in the enol form in the crystal (Fig. 2). The planes of the phenyl ring C(1)–C(6) and fragment O(1)C(7)C(8)C(9)O(2) are coplanar, the C(10)–C(15) plane amounts to angle 14.4° with this plane. The C(7)–O(1) bond length (1.283(2) Å) is shorter than the C(9)–O(2) bond (1.303(2) Å), while the C(7)–C(8) bond length (1.409(2) Å) is greater than the C(9)–C(8) bond (1.389(2) Å). The distances C(1)–C(7) and C(9)–C(10) (1.481(2), 1.480(2) Å) are less than the corresponding distances of **1** (1.490(6), 1.491(6) Å). The angle C(7)C(8)C(9) is equal to 120.93(13)° and corresponds to the valence angle at the carbon atom in the sp^2 -state. In compound **1** the angle at the atom C(48) in the chelate ring is 126.9(4)°.

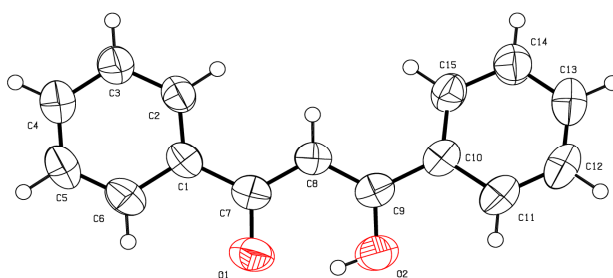


Fig. 2. The structure of the compound **2**

Intramolecular hydrogen bond has parameters: O(2)–H 0.82 Å, O(1)⋯H 1.72 Å, angle O(2)HO(1) 149°.

Conclusions

Thus, the nature of the substituent groups in the cycle determines the chelate ligand binding strength in the antimony(V) β -diketonate, but has virtually no effect on both the distortion of the coordination polyhedron antimony atom and the complex structure as a whole.

At binding of dibenzoylmethane in the complex there is redistribution of the electron density, which causes the alignment of C–O and C–C bonds in the cycle. In addition, the formation of the chelate ring is accompanied by distortion of the CCC bond angle compared with the theoretical value.

References

1. Meinema H.A., Noltes I.G. Preparation and Properties of Organo(acetylacetonato)antimony(V) Compounds. *J. Organomet. Chem.*, 1969, vol. 16, no. 2, pp. 257–263.
2. Matsumura Y., Okawara R. Hexacoordinated Tetraphenylantimony Complexes. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 1968, vol. 4, no. 9, pp. 521–524.
3. Singhal K., Aggarwal A.K., Ray P. Studies on β -Diketonate and β -Diketones ter Derivatives of Tri- and Tetraorganoantimony(V). *Indian J. Chem.*, 1992, vol. 31A, no. 10, pp. 797–799.
4. Jain V.K., Bohra B., Mehrotra R.C. Synthesis and Spectral Studies of (1,3-Diketonato)-Triphenylantimony(V) Complexes. *J. Organomet. Chem.*, 1980, vol. 184, no. 1, pp. 57–62.
5. Otero A., Royo P. Pentafluorophenylantimony Compounds. *J. Organomet. Chem.*, 1978, vol. 154, no. 1, pp. 13–19.
6. Espinosa A., Barbero A.J., Sanchez J.M.G., Sanchez G.G. Pentahalophenyl Derivatives of Antimony(V) with Bidentate Ligands. *An. Quim.*, 1983, vol. 79B, no. 2, pp. 217–220.
7. Sarutin V.V., Sharutina O.K., Zadachina O.P., Senchurin V.S., Guhman E.V., Reutov V.A., Shapkin N.P. Synthesis of Tetraarylantimony β -Diketonates from Pentaarylantimony and β -Diketones. [Cintez β -diketonatov tetraarilsur'my iz pentaarilsur'my i β -diketonov]. *Zhurn. Obshch. Himii [Russian Journal of General Chemistry]*, 2000, vol. 70, no. 5, pp. 746–747.

8. Kanehisa N., Onuma K., Uda S., Hirabayashi K., Kai Y., Yasuoka N. The Crystal and Molecular Structures of three Acetylacetonato-Organostibony(V) Compounds $[(acac)_nR_nSbX_{4-n}]$. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1978, vol. 51, no. 8, pp. 2222–2233.
9. Kroon J., Hulscher J.B., Peerdeman A.F. The Molecular Structure of (Acetylacetonato)-Dichlorodiphenylantimony in the Crystalline State. *J. Organomet. Chem.*, 1972, vol. 37, no. 2, pp. 297–301.
10. Sharutin V.V., Sharutina O.K. Crystal and Molecular Structure of Tetraphenylantimony Acetylacetonate. [Kristallicheskaya i molekulyarnaya struktura acetilacetonata tetrafenilsur'my]. *Butlerovskie soobshcheniya [Russian Journal Butlerov Communication]*, 2014, vol. 38, no. 5, pp. 118–121.
11. Sarutin V.V., Sharutina O.K., Zadachina O.P., Zaharova A.N., Reutov V.A., Shapkin N.P., Bel'skij V.K. Synthesis and Structure of Chloroacetylacetonate Tetraphenylantimony. [Sintez i stroenie hloroacetilacetonata tetrafenilsur'my]. *Zhurn. Obshch. Himii [Russian Journal of General Chemistry]*, 2000, vol. 70, no. 10, pp. 1672–1674.
12. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Zadachina O.P., Litvinova S.A., Reutov V.A., Gerasimenko A.V., Gerasimenko E.A., Bukveckij B.I., Popov D.Yu. Synthesis and Structure of Tetraphenylantimony γ -Alkylacetylacetonate. [Sintez i stroenie γ -alkilacetilacetonatov tetrafenilsur'my]. *Koord. Himiya [Russian Journal of Coordination Chemistry]*, 2003, vol. 29, no. 1, pp. 8–12.
13. Sharutin V.V., Pakusina A.P., Sharutina O.K., Zadachina O.P., Fedorenko E.V., Gerasimenko A.V., Pushilin M.A. Synthesis and Structure of Tetraphenylantimony γ -Phenylacetylacetonate. [Sintez i stroenie γ -fenilacetilacetonata tetrafenilsur'my]. *Himiya i komp'yuternoe modelirovanie. Butlerovskie soobshcheniya [Russian Journal Butlerov Communication]*, 2003, vol. 4, no. 1, pp. 34–35.
14. Sharutin V.V., Pakusina A.P., Egorova I.V., Sharutina O.K., Fukin G.K. Synthesis and Structure of γ -Phenyl- and γ -Thiobutylacetylacetonate Tetraphenylantimony [Sintez i stroenie γ -fenil- i γ -tiobutilacetilacetonatov tetrafenilsur'my]. *Koord. Himiya [Russian Journal of Coordination Chemistry]*, 2008, vol. 34, no. 4, pp. 267–271.
15. Sharutina O.K., Sharutin V.V. *Molekuljarnye struktury organicheskikh soedinenij sur'my (V)*. [The Molecular Structure of Organic Compounds Antimony (V)]. Chelyabinsk, South Ural St. Univ. Publ., 2012, 395 p.
16. Bruker (2000) SMART. Bruker Molecular Analysis Research Tool, Versions 5.625 Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA.
17. Bruker (2000) SAINTPlus Data Reduction and Correction Program Versions 6.02a, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA.
18. Gerard G., Lucken E.A.C., Bernardinelli G. Nuclear Quadrupole Resonance Studies of Chelated Antimony Complex. *J. Chem. Soc. Perkin II*, 1986, pp. 879–882.
19. Korte L., Mootz D., Scherf M., Wiebcke M. Structures of two Acetylacetonate Complex: $Sb(Acac)Cl_4$ and $(NH_4)_3[Sn(Acac)Cl_4]$. *Acta Crystallogr.*, 1988, vol. C44, pp. 1128–1130.
20. Bacanov S.S. Atomic Radii of the Elements [Atomnye radiusy jelementov]. *Zhurn. Neorgan. Himii [Russian Journal of Inorganic Chemistry]*, 1991, vol. 36, no. 12, pp. 3015–3037.

Received 18 December 2014

**Bulletin of the South Ural State University
Series "Chemistry"
2015, vol. 7, no. 1, pp. 5–11**

СТРОЕНИЕ ДИБЕНЗОИЛМЕТАНАТА ТЕТРАФЕНИЛСУРЬМЫ. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ПРОЧНОСТЬ СВЯЗЫВАНИЯ ЛИГАНДА В β -ДИКЕТОНАТНЫХ КОМПЛЕКСАХ СУРЬМЫ (V)

В.В. Шарутин, О.К. Шарутина

Дибензоилметанат тетрафенилсурьмы (1) синтезирован по реакции замещения из пентафенилсурьмы и дибензоилметана (2) в толуоле. В молекуле 1 лиганд бидентатен, координация атома сурьмы октаэдрическая (транс-углы CSbO и CSbC $165,7(1)^\circ$, $168,7(1)^\circ$ и $159,4(2)^\circ$, расстояния Sb–O 2,256(3), 2,235(3) Å, Sb–C 2,157(4)–2,170(4) Å). В кристалле соединение 2 находится в енольной форме, длины связей C=O и C–O равны 1,283(2) и 1,303(2) Å.

Ключевые слова: дибензоилметанат тетрафенилсурьмы, дибензоилметан, молекулярные структуры, рентгеноструктурный анализ.

Литература

1. Meinema, H.A. Preparation and Properties of Organo(acetylacetonato)antimony (V) Compounds / H.A. Meinema, I.G. Noltes // *J. Organomet. Chem.* – 1969. – V. 16. – N. 2. – P. 257–263.
2. Matsumura, Y. Hexacoordinated Tetraphenylantimony complexes / Y. Matsumura, R. Okawara // *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* – 1968. – V. 4. – N. 9. – P. 521–524.
3. Singhal, K. Studies on β -Diketonate and β -Diketones ter Derivatives of Tri- and Tetraorganoantimony(V) / K. Singhal, A.K. Aggarwal, P. Ray // *Indian J. Chem.* – 1992. – V. 31A. – N. 10. – P. 797–799.
4. Jain, V.K. Synthesis and Spectral Studies of (1,3-Diketonato)triphenylantimony (V) Complexes / V.K. Jain, B. Bohra, R.C. Mehrotra // *J. Organomet. Chem.* – 1980. – V. 184. – N. 1. – P. 57–62.
5. Otero, A. Pentafluorophenylantimony Compounds / A. Otero, P. Royo // *J. Organomet. Chem.* – 1978. – V. 154. – N. 1. – P. 13–19.
6. Pentahalophenyl Derivatives of Antimony (V) with Bidentate Ligands / A. Espinosa, A.J. Barbero, J.M.G. Sanchez et al. // *An. Quim.* – 1983. – V. 79B. – N. 2. – P. 217–220.
7. Синтез β -дикетонатов тетраарилсурьмы из пентаарилсурьмы и β -дикетонов / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, О.П. Задачаина и др. // *Журн. общ. химии.* – 2000. – Т. 70. – Вып. 5. – С. 746–747.
8. The Crystal and Molecular Structures of three Acetylacetonato-Organantimony (V) Compounds [(acac) R_n SbX $_{4-n}$] / N. Kanehisa, K. Onuma, S. Uda et al. // *Bull. Chem. Soc. Japan.* – 1978. – V. 51. – N. 8. – P. 2222–2233.
9. Kroon, J. The Molecular Structure of (Acetylacetonato)dichlorodiphenylantimony in the Crystalline State / J. Kroon, J.B. Hulscher, A.F. Peerdeman // *J. Organomet. Chem.* – 1972. – V. 37. – N. 2. – P. 297–301.
10. Шарутин, В.В. Кристаллическая и молекулярная структура ацетилацетоната тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина // *Бутлеровские сообщения.* – 2014. – Т. 38. – № 5. – С. 118–121.
11. Синтез и строение хлорацетилацетоната тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, О.П. Задачаина и др. // *Журн. общ. химии.* – 2000. – Т. 70. – № 10. – С. 1672–1674.
12. Синтез и строение γ -алкилацетилацетонатов тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, О.П. Задачаина и др. // *Коорд. химия.* – 2003. – Т. 29. – № 1. – С. 8–12.
13. Синтез и строение γ -фенилацетилацетоната тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, А.П. Пакусина, О.К. Шарутина и др. // *Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения.* – 2003. – Т. 4. – № 1. – С. 34–35.
14. Синтез и строение γ -фенил- и γ -тиобутилацетилацетонатов тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, А.П. Пакусина, И.В. Егорова и др. // *Коорд. химия.* – 2008. – Т. 34. – № 4. – С. 267–271.

15. Шарутина, О.К. Молекулярные структуры органических соединений сурьмы (V) / О.К. Шарутина, В.В. Шарутин. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ. – 2012. – 395 с.
16. Bruker (2000) SMART. Bruker Molecular Analysis Research Tool, Versions 5.625 Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA.
17. Bruker (2000) SAINTPlus Data Reduction and Correction Program Versions 6.02a, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA.
18. Gerard, G. Nuclear Quadrupole Resonance Studies of Chelated Antimony Complex / G. Gerard, E.A.C. Lucken, G. Bernardinelli // J. Chem. Soc. Perkin II. – 1986. – P. 879–882.
19. Structures of two Acetylacetonate Complex: $\text{Sb}(\text{Acac})\text{Cl}_4$ and $(\text{NH}_4)_3[\text{Sn}(\text{Acac})\text{Cl}_4]$ / L. Korte, D. Mootz, M. Scherf, M. Wiebcke // Acta Crystallogr. – 1988. – V. C44. – P. 1128–1130.
20. Бацанов, С.С. Атомные радиусы элементов / С.С. Бацанов // Журн. неорган. химии. – 1991. – Т. 36. – Вып. 12. – С. 3015–3037.

Шарутин Владимир Викторович – доктор химических наук, профессор, кафедра органической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: vvsharutin@rambler.ru

Шарутина Ольга Константиновна – доктор химических наук, профессор, кафедра органической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: sharutinao@mail.ru

Поступила в редакцию 18 декабря 2014 г.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ 8-АМИНОХИНОЛИНА МЕТОДОМ ХРОМАТОМАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Д.Г. Ким, Е.В. Бердникова, Т.В. Мосунова

Методом хроматомасс-спектрометрии установлено, что 8-аллиламинохиолин и 8-диаллиламинохиолин при нагревании претерпевают амино-перегруппировку Кляйзена с образованием 7-аллил-8-аминохиолина и 7-аллил-8-аллиламинохиолина соответственно. В масс-спектрах производных 8-аминохиолина имеются пики соответствующие молекулярному иону, хиолину и 8-аминохиолину.

Ключевые слова: 8-аминохиолин, 8-аллиламинохиолин, 8-диаллиламинохиолин, 8-ацетиламинохиолин, 8-аллилацетиламинохиолин, 2-метил-2,3-дигидро-1H-пирроло[3,2-h]хиолин, хроматомасс-спектрометрия, перегруппировка Кляйзена.

Введение

Производные 8-аминохиолина обладают противомаларийной, антимикробной, цитотоксической активностью [1–3]. В литературе имеются данные о синтезах производных 8-аминохиолина и их спектрах ЯМР. В то же время практически отсутствуют сведения об их масс-спектрах. В базе данных NIST имеется лишь масс-спектр 8-аминохиолина (1).

Целью данной работы является исследование 8-аллиламинохиолина (2), 8-диаллиламинохиолина (3), 8-ацетиламинохиолина (4), 8-аллилацетиламинохиолина (5), и 2-метил-2,3-дигидро-1H-пирроло[3,2-h]хиолина (6) методом хроматомасс-спектрометрии (ХМС).

Обсуждение результатов

Ранее [4] было показано, что 8-аминохиолин (1) реагирует с аллилбромидом в присутствии щелочи с образованием смеси 8-аллиламинохиолина (2) (M=184) и 8-диаллиламинохиолина (3) (M=224). В настоящей работе эта смесь была исследована методом ХМС. На хроматограмме имеются 2 пика с m/z 184 и 2 пика с m/z 224. Это обусловлено тем, что при хроматографировании (температура инжектора 200 °С) соединения 2 и 3 претерпевают частично перегруппировку Кляйзена с образованием 7-аллил-8-аминохиолина и 7-аллил-8-аллиламинохиолина соответственно (схема 1).

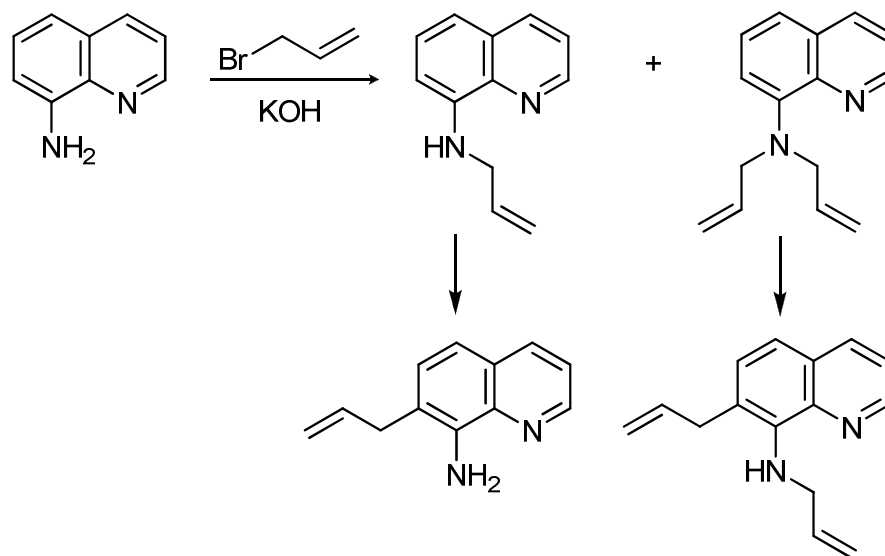


Схема 1. Аллилирование 8-аминохиолина

Известно, что N-метиланилин имеет меньшую температуру кипения, чем 2-метиланилин [5]. Это позволило нам предположить, что аллил **2** и диаллил **3** будут иметь меньшую температуру кипения, чем соответствующие продукты перегруппировки, т. е. меньшее время удерживания на хроматограмме.

В масс-спектре аллиламина **2** (рис. 1, таблица) имеется пик молекулярного иона ($M=184$) и пики, соответствующие элиминированию нейтральных молекул этена, этана, пропена, аллена и радикалов метила, винила и аллила. Максимальным является пик $[M-CH_3]^+$ с m/z 169, соответствующий элиминированию метильного радикала и образованию ароматического катиона пирази-нохинолиния **A**. Пик с m/z 156 соответствует элиминированию молекулы этилена с образованием катион-радикала дигидроимидазо[5,4,3-*ij*]хинолиния **B**, который в свою очередь при элиминировании атома водорода образует катион имидазохинолиния **B1**, а при элиминировании молекулы водорода – катион-радикал имидазохинолиния **B2**. При элиминировании винильного радикала образуется катион дигидроимидазо[5,4,3-*ij*]хинолиния **B3**. Пики с m/z 142, 143 и 144 соответствуют элиминированию пропена, аллил-радикала и аллена и образованием катион-радикала[1,2]азетино[4,3,2-*ij*]хинолиния, катиона 1*H*-[1,2]азетино[4,3,2-*ij*]хинолиния и катион-радикала 8-аминохинолина соответственно (схема 2).

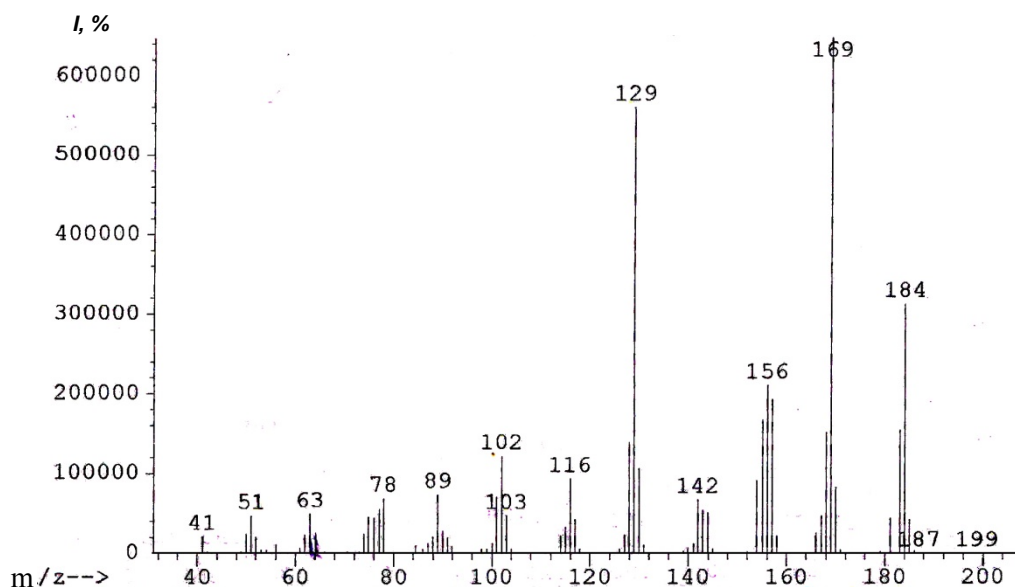


Рис. 1. Масс-спектр 8-аллилаинохинолина

Данные масс-спектров исследованных соединений

Соединение	Характеристики ионов: m/z ($I, \%$)
2 ($C_{12}H_{12}N_2$)	184 $[M]^{++}$ (53), 183 $[M-H]^+$ (28), 181 (8), 170 (13), 169 $[M-CH_3]^+$ (100), 168 (25), 167 (8), 157 (30), 156 $[M-C_2H_4]^{++}$ (33), 155 (28), 154 (15), 144 $[M-C_3H_4]^{++}$ (9), 143 $[M-C_3H_5]^+$ (10), 142 $[M-C_3H_6]^{++}$ (13), 130 (18), 129 $[M-C_3H_5N]^{++}$ (90), 128 (25), 117 (8), 116 (15), 103 (8), 102 (19), 101 (11), 89 (11), 78 (10), 77 (9), 76 (8), 75 (8), 63 (9), 51 (9)
3 ($C_{15}H_{16}N_2$)	224 $[M]^{++}$ (10), 184 (14), 183 $[M-C_3H_5]^+$ (100), 181 (13), 168 (15), 167 (8), 166 (9), 156 (9), 155 (10), 144 $[C_9H_8N_2]^{++}$ (8), 129 $[C_9H_7N]^{++}$ (21), 128 (11), 102 (10), 101 (6)
4 ($C_{11}H_{10}N_2O$)	186 $[M]^{++}$ (23), 183 (11), 171 $[M-CH_3]^+$ (22), 145 (11), 144 $[C_9H_8N_2]^{++}$ (100), 129 $[C_9H_7N]^{++}$ (5), 117 (18), 116 (12), 101 (5), 90 (6), 89 (9), 63 (5), 43 (7)
5 ($C_{14}H_{14}N_2O$)	226 $[M]^{++}$ (< 5), 211 $[M-CH_3]^+$ (< 5), 184 (15), 183 $[M-C_2H_3O]^+$ (100), 181 (10), 169 (25), 168 (19), 167 (31), 166 (7), 156 (11), 155 (14), 154 (11), 153 (9), 144 $[C_9H_8N_2]^{++}$ (9), 142 (8), 130 (6), 129 $[C_9H_7N]^{++}$ (34), 128 (12), 117 (5), 116 (6), 102 (11), 101 (8), 89 (5), 77 (6), 43 (12)
6 ($C_{12}H_{12}N_2$)	184 $[M]^{++}$ (14), 183 $[M-H]^+$ (100), 181 (12), 168 $[M-CH_4]^{++}$ (12), 166 (6), 156 $[M-C_2H_4]^{++}$ (7), 155 (8), 154 (15), 144 $[M-C_3H_4]^{++}$ (7), 129 $[M-C_3H_5N]^{++}$ (14), 128 (9), 102 (5), 91 (14)

Пики с интенсивностью менее 5 % не учитывались.

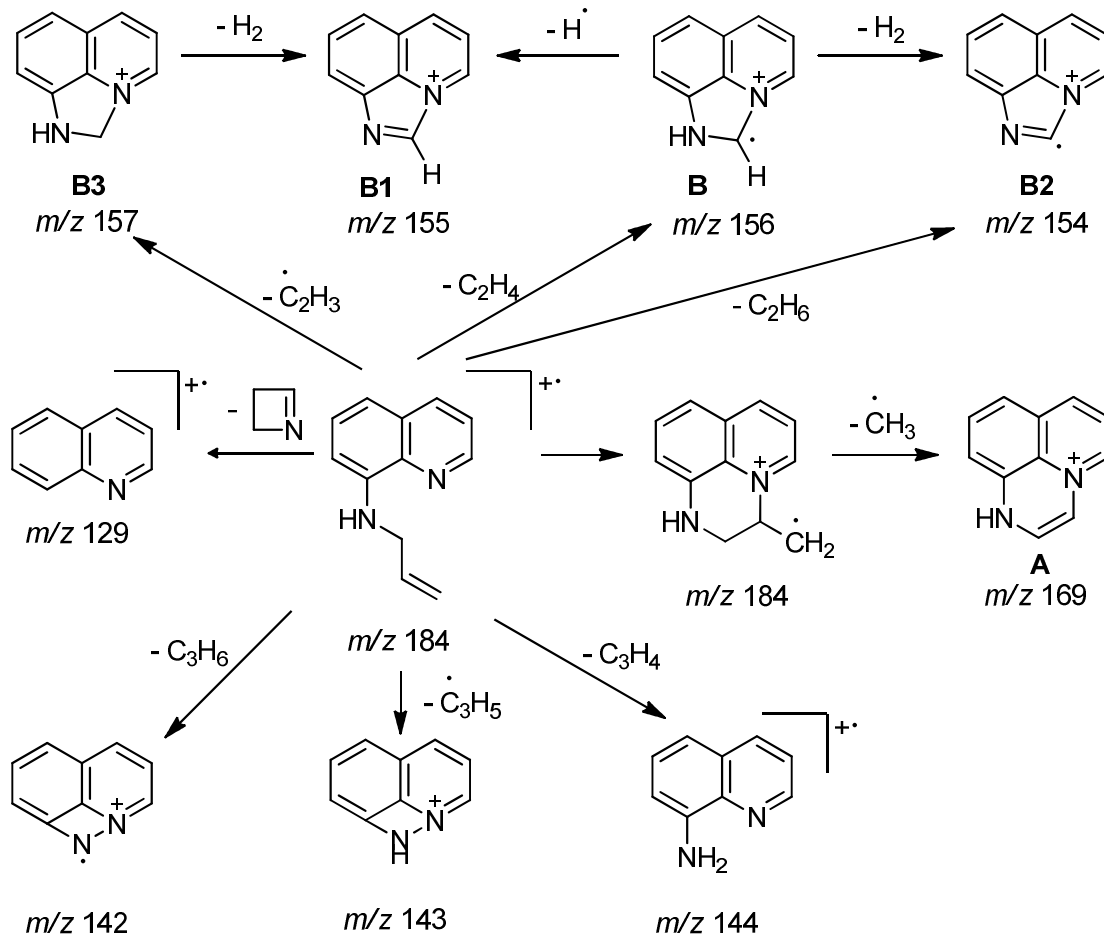


Схема 2. Основные процессы фрагментации 8-аллиламинохинолина

В масс-спектре 8-диаллиламинохинолина (рис. 2), в отличие от спектра 8-аминохинолина, максимальным является пик с m/z 183, соответствующий элиминированию аллильного радикала и образованию катиона 1-аллил[1,2]азетино[4,3,2-*ij*]хинолиния (схема 3), а пик $[M-CH_3]^+$ с m/z 209 составляет менее 5 %.

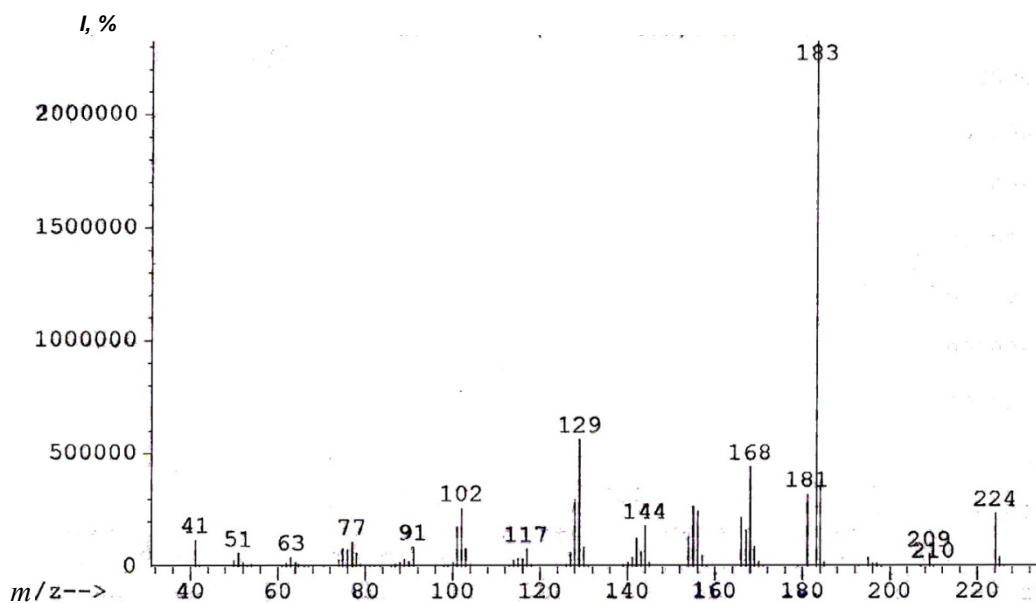


Рис. 2. Масс-спектр 8-диаллиламинохинолина

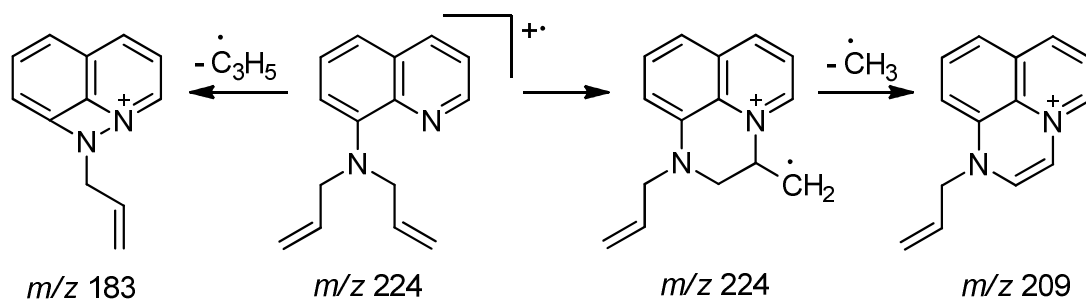


Схема 3. Основные процессы фрагментации 8-диаллиламиноквинолина

8-Ацетиламиноквинолин (4) получен ацелированием 8-аминоквинолина уксусным ангидридом. В масс-спектре ацетиламина 4 (рис. 3) максимальным является пик с m/z 144, соответствующий катион-радикалу 8-аминоквинолина и образующийся при элиминировании кетена. Имеются пики, соответствующие элиминированию метильного радикала (m/z 171) и азиридиона (m/z 129) (схема 4).

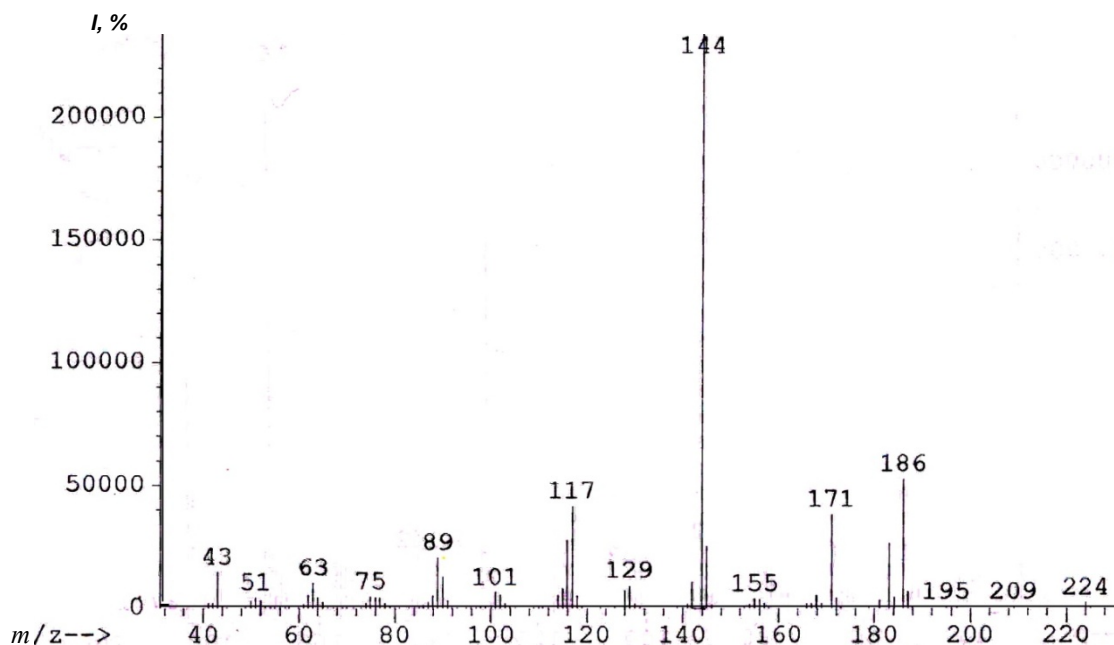


Рис. 3. Масс-спектр 8-ацетиламиноквинолина

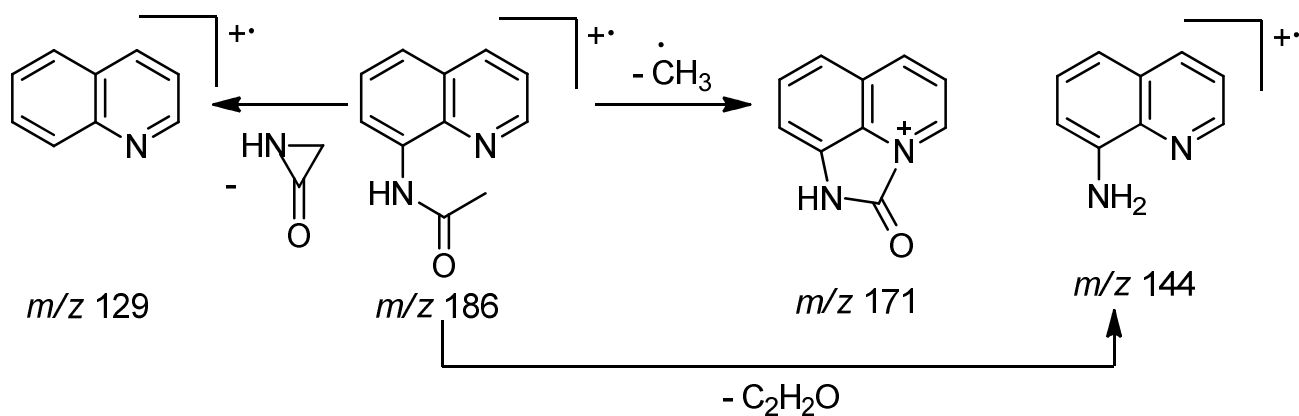


Схема 4. Основные процессы фрагментации 8-ацетиламиноквинолина

Органическая химия

8-Аллилацетиламинохиолин (**5**) получен взаимодействием 8-ацетиламинохиолина с аллилбромидом в ДМСО в присутствии щелочи. В масс-спектре его (рис. 4), в отличие от исходного 8-ацетиламинохиолина **4**, более выгодным является элиминирование ацетильного радикала, а соответствующий пик является максимальным (m/z 183). В масс-спектре нами не обнаружен пик с m/z 186, соответствующий элиминированию аллильного радикала (схема 5). Следует отметить, что в отличие от аллила **2**, при исследовании аллиламина **5** методом ХМС не происходит перегруппировки Кляйзена.

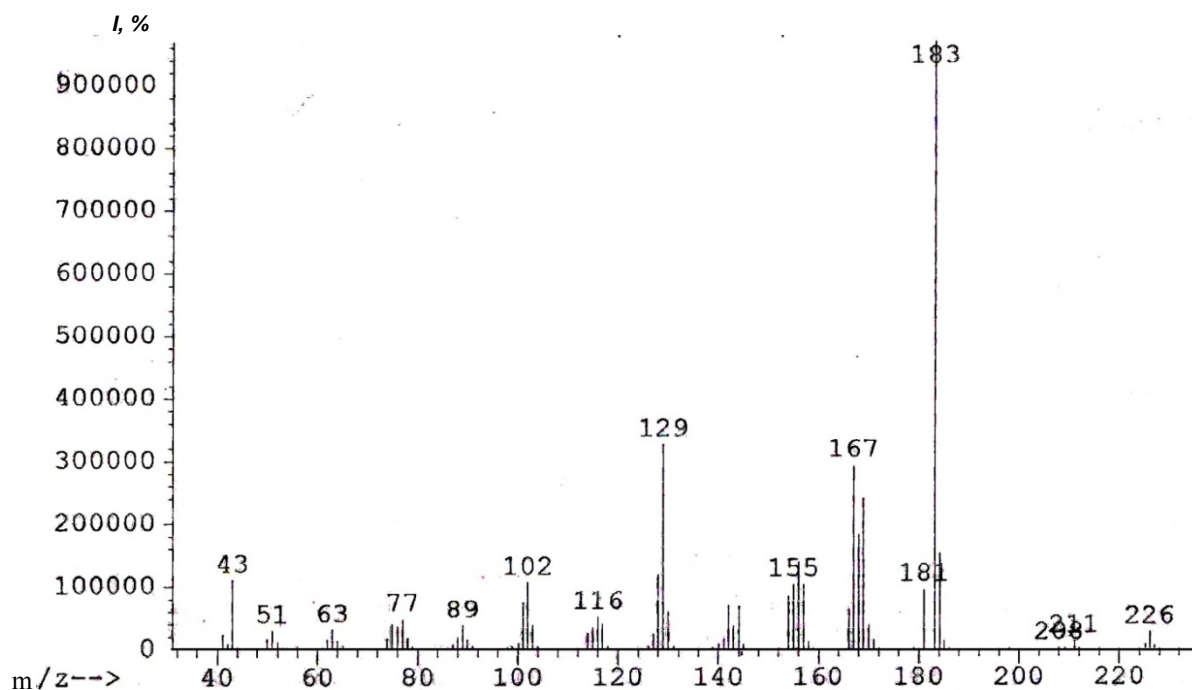


Рис. 4. Масс-спектр 8-аллилацетиламинохиолина

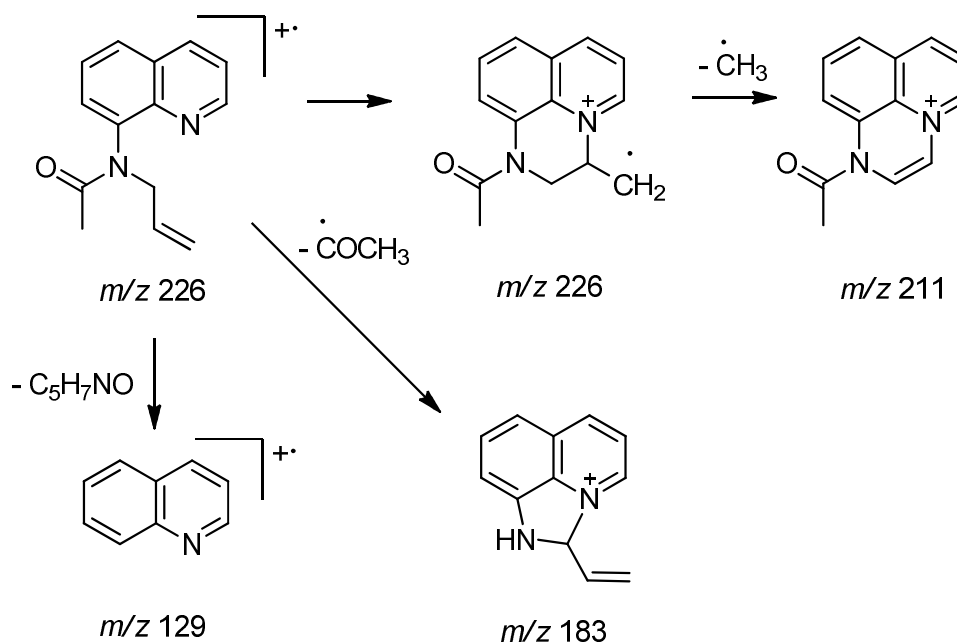


Схема 5. Основные процессы фрагментации 8-аллилацетиламинохиолина

2-Метил-2,3-дигидро-1*H*-пирроло[3,2-*h*]хинолин (**6**) образуется при действии 15 % соляной кислоты на соединение **5**. По-видимому, вначале происходит гидролиз с образованием 8-аллиламинохинолина, который в кислой среде претерпевает перегруппировку Гофмана–Марциуса [6] с образованием 7-аллил-8-аминохинолина, и который внутримолекулярно циклизуется с образованием конечного продукта **6** (схема 6). Указанная цепь превращений является примером домино-реакции в органическом синтезе [7].

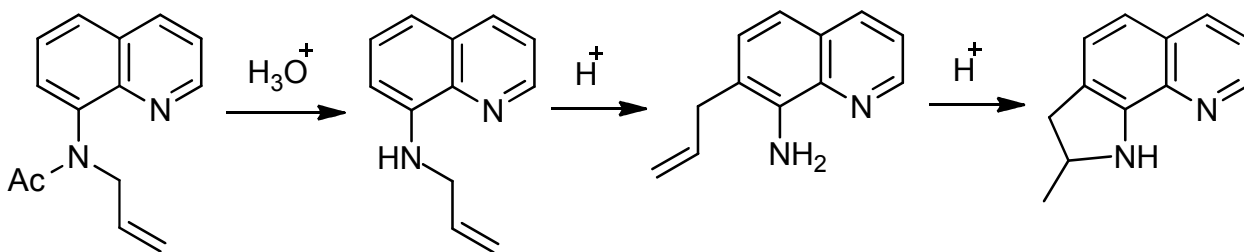


Схема 6. Образование 2-метил-2,3-дигидро-1*H*-пирроло[3,2-*h*]хинолина

В масс-спектре (рис. 5) пирролохинолина **6** максимальным является пик $[M-H]^+$, что обусловлено легкостью отрыва пиррольного атома водорода.

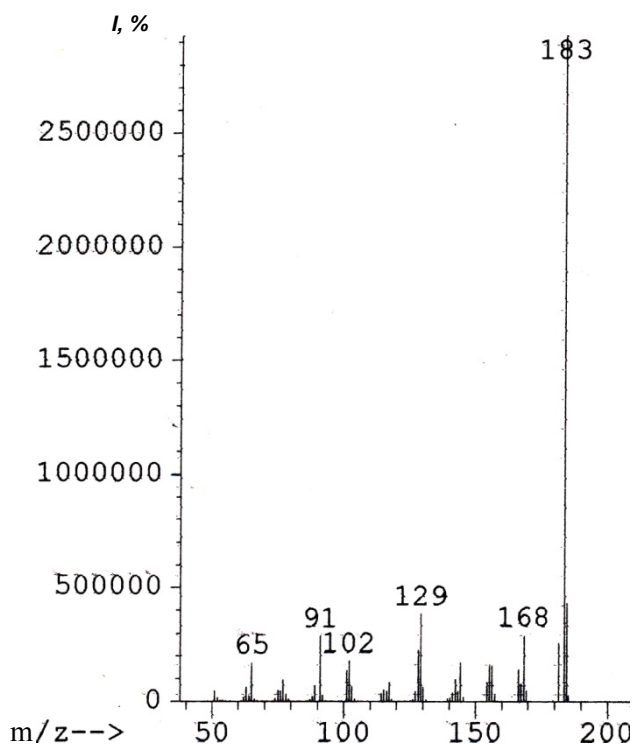


Рис. 5. Масс-спектр 2-метил-2,3-дигидро-1*H*-пирроло[3,2-*h*]хинолина

Экспериментальная часть

Масс-спектры электронного удара сняты на хроматомасс-спектрометре ГХ/МС-ЭВМ фирмы Hewlet Packard, газовый хроматограф HP-5890, серия II, масс-селективный детектор MSD-5972 при энергии ионизации 70 эВ. 8-Аминохинолин является продажным реактивом и использовался без перекристаллизации.

8-Аллиламинохинолин и 8-диаллиламинохинолин. Аллилирование 8-аминохинолина аллилбромидом проводится в изопропиловом спирте в присутствии изопропилата натрия при кипячении с обратным холодильником в течение 4 ч. Спирт отгоняют, а остаток обрабатывают дихлорметаном и исследуют методом ХМС.

8-Ацетиламинохинолин. В 5 мл уксусного ангидрида растворяют 1,44 г (10 ммоль) 8-аминохинолина и нагревают на водяной бане в течение 2 ч. Затем добавляют холодную воду, выпавший осадок отделяют и экстрагируют дихлорметаном. Выход 65 %.

8-Аллилацетиламинохинолин. Получают по методу [4] взаимодействием 8-ацетиламинохинолина с аллилбромидом в ДМСО в присутствии щелочи.

2-Метил-2,3-дигидро-1*H*-пирроло[3,2-*h*]хинолин. Получают по методу [4] действием 15%-ной соляной кислоты на 8-аллилацетиламинохинолин.

Заключение

Найдено, что 8-аллиламинохинолин и 8-диаллиламинохинолин при исследовании методом ХМС претерпевают amino-перегруппировку Кляйзена с образованием 7-аллил-8-аминохинолина и 7-аллил-8-аллиламинохинолина соответственно. Фрагментация 8-аллиламинохинолина протекает с разрывами связей С-*N* и С-С аллильной группы. В масс-спектрах всех исследуемых соединений имеются пики, соответствующие молекулярному иону, хинолину и 8-аминохинолину.

Литература

1. Comprehensive review on synthetic approach for antimalarial agents / A. Kumar, D. Paliwal, D. Saini et al. // European Journal of Medicinal Chemistry. – 2014. – V. 85. – P. 147–178.
2. Synthesis, antimalarial, antileishmanial, antimicrobial, cytotoxicity, and methemoglobin (MetHb) formation activities of new 8-quinolinamines / K. Kaur, S.R. Patel, P. Patil et al. // Bioorganic & Medicinal Chemistry. – 2007. – V. 15. – P. 915–930.
3. Солдатенков, А.Т. Основы органической химии лекарственных средств / А.Т. Солдатенков, Н.М. Колядина, И.В. Шендрик. – М.: Мир, 2003. – 192 с.
4. Синтез и гетероциклизация аллильных производных 8-аминохинолина / Д.В. Воробьев, Ю.В. Тихонова, Д.Г. Ким, А.В. Белик // Химия гетероцикл. соед. – 1997. – № 6. – С. 781–784.
5. Свойства органических соединений. Справочник / под ред. А.А. Потехина. – Л.: Химия, 1984. – 520 с.
6. Ли, Дж.Дж. Именные реакции. Механизмы органических реакций / Дж.Дж. Ли. – М.: Бинном, 2006. – 456 с.
7. Титце, Л. Domino-реакции в органическом синтезе / Л. Титце, Г. Браше, К. Герикс. – М.: Бинном, 2010. – 671 с.

Ким Дмитрий Гыманович – 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

Бердникова Елена Владимировна – аспирант кафедры органической химии, химический факультет, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: berdnikovaev@susu.ac.ru

Мосунова Татьяна Владимировна – кандидат химических наук, доцент, кафедра экологии и природопользования, химический факультет, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: wik22@inbox.ru

Поступила в редакцию 2 декабря 2014 г.

STUDY OF 8-AMINOQUINOLINE DERIVATIVES BY GAS CHROMATOGRAPHY-MASS SPECTROMETRY

D.G. Kim, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, kim_dg48@mail.ru

E.V. Berdnikova, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, berdnikovaev@susu.ac.ru

T.V. Mosunova, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, wik22@inbox.ru

Chromatography-mass spectrometry method has revealed that under heating 8-allylaminoquinoline and 8-diallylaminoquinoline undergo amino-Claisen rearrangement to form 7-allyl-8-aminoquinoline and 7-allyl-8-allylaminoquinoline, respectively. The mass spectra of 8-aminoquinoline derivatives have peaks corresponding to the molecular ion, quinoline and 8-aminoquinoline.

Keywords: 8-aminoquinoline, 8-allylaminoquinoline, 8-diallylaminoquinoline, 8-acetylaminoquinoline, 8-allylacetylaminoquinoline, 2-methyl-2,3-dihydro-1H-pyrrolo[3,2-h]quinoline, GC-MS, Claisen rearrangement.

References

1. Kumar A., Paliwal D., Saini D., Thakur A., Aggarwal S., Kaushik D. A Comprehensive Review on Synthetic Approach for Antimalarial Agents. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2014, vol. 85, pp. 147–178.
2. Kaur K., Patel S.R., Patil P., Jain M., Khan S.I., Jacob M.R., Ganesan S., Tekwanib B.L., Jaina R. Synthesis, Antimalarial, Antileishmanial, Antimicrobial, Cytotoxicity, and Methemoglobin (MetHB) Formation Activities of New 8-Quinolinamines. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2007, vol. 15, pp. 915–930.
3. Soldatenkov A.T., Kolyadina N.M., Shendrik I.V. *Osnovy organicheskoy khimii lekarstvennykh sredstv* [Fundamentals of Organic Chemistry Drugs]. Moscow, World, 2003. 192 p.
4. Vorob'ev D.V., Tikhonova Yu.V., Kim D.G., Belik A.V. Synthesis and Heterocyclization Allyl Derivatives of 8-Aminoquinoline [Sintez i geterotsiklizatsiya allil'nykh proizvodnykh 8-amino-khinolina]. *Khim. Geterotsikl. Soedin.*, 1997, no. 6, pp. 781–784.
5. Potekhin A.A. *Svoystva organicheskikh soedineniy. Spravochnik* [Properties of Organic Compounds. Directory]. Leningrad, Khimiya, 1984. 520 p.
6. Li J.J. *Imennye reaktsii. Mekhanizmy organicheskikh reaktsiy* [Named Reaction. Mechanisms of Organic Reactions]. Moscow, Binom, 2006. 456 p.
7. Tittse L., Brashe G., Geriks K. *Domino-reaktsii v organicheskoy sinteze* [Domino Reactions in Organic Synthesis]. Moscow, Binom, 2010. 671 p.

Received 2 December 2014

Физическая химия

УДК 544.012 + 547.723 + 535.361 + 66.095.26

ВЫБОР УСЛОВИЙ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ РАЗМЕРА МАКРОМОЛЕКУЛ МЕТОДОМ ДИНАМИЧЕСКОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

*Д.А. Жеребцов, Д.М. Галимов, О.В. Загорулько,
Е.В. Фролова, В.Г. Захаров, Г.Г. Михайлов*

Исследовано изменение размера растущих молекул полимеризующегося фурфуролилового спирта методом динамического рассеяния света. Рассмотрено влияние концентрации макромолекул, их размера и состава растворителя на получаемые результаты. Предложены пути повышения точности измерений.

Ключевые слова: полимеризация, динамическое рассеяние света, размер частиц, макромолекулы.

Введение

Метод динамического рассеяния света (Dynamic Light Scattering, DLS) для измерения размера частиц в суспензии внедрен в практику научных исследований сравнительно недавно. В настоящее время соответствующее оборудование производят компании, специализирующиеся на измерении размера частиц: Malvern (Великобритания), Horiba (Япония), Microtrac (США). В отличие от дифракционных оптических методов, рассчитанных на микронный и субмикронный диапазон, DLS позволяет определять размеры наиболее мелких частиц, от 1 до 6000 нм, что делает его особо привлекательным для коллоидной химии и исследований наноматериалов. Метод основан на эффекте Допплера, возникающем при отражении света от движущихся частиц. При освещении суспензии частиц монохроматическим лучом лазера происходит, помимо прочих процессов, отражение луча от этих частиц или в более общем случае – от неоднородностей среды (твердых частиц, капель эмульсии или крупных молекул). Данные частицы, испытывая броуновское движение, движутся хаотически, как в направлении к падающему лучу, так и от него. При отражении света от частицы, движущейся к лучу, отраженный луч приобретает синее смещение, а при отражении от частицы, движущейся от луча – красное. Анализируя спектр луча лазера, отраженного от суспензии, и сравнивая его со спектром луча, отраженного от чистой жидкости, оказывается возможным определить скорость движения частиц в суспензии. В большинстве приборов для анализа спектра используется дифракционная решетка и линейка фотодиодов, регистрирующая интенсивность света, соответствующего разным длинам волн. Далее, зная вязкость жидкости, оказывается возможным рассчитать размер частиц и даже количественное распределение частиц по размерам.

На точность измерений DLS влияет множество факторов: концентрация частиц, их размер, форма и коэффициент преломления, вязкость и коэффициент преломления жидкости, время от начала измерений. Все это делает метод требовательным к оптимизации параметров и стандартизации условий измерений, поскольку отклонение любого из параметров от оптимального диапазона приводит к сильно отличающимся результатам.

В 90 % опубликованных работ и примеров из руководств по эксплуатации [1–7] методом DLS исследуются суспензии твердых частиц, а жидкостью служит вода. В данной работе успешно исследована система с наиболее сложным сочетанием факторов, влияющих на измеряемую величину: частицами являются макромолекулы, которые могут иметь различную конформацию, форму и размер в разных растворителях; жидкостью служат неводные растворы на основе диметилформамида, этанола, ацетона и диметилсульфоксида.

Экспериментальная часть

В качестве анализируемого объекта выступали макромолекулы (олигомеры), образующиеся при поликонденсации фурфуролилового спирта (ФС) в трехкомпонентном растворе ФС – триэти-

ленгликоль (ТЭГ) – ОП-10, где ОП-10 – полиэтиленгликольный(10) эфир изооктилфенола. Анализ размеров частиц проводился с помощью прибора Nanotrac Ultra 253 компании Microtrac. Концентрация ФС в полимеризующемся растворе составляла 30 масс. %, а ТЭГ и ОП-10 имели концентрации от 0 до 70 масс. %. Процесс полимеризации растворов протекал в течение 5–20 суток, замедляясь с ростом вязкости раствора. Вязкость раствора определялась в первую очередь количеством наиболее вязкого компонента – ОП-10. В течение полимеризации периодически отбирались пробы на DLS, а также измерялась вязкость и электропроводность растворов.

Для проведения DLS в склянку с 5 мл растворителя добавлялось до 15 капель полимеризующегося раствора, содержащего макромолекулы. Для повышения надежности проводилась серия из 5–30 последовательных измерений, после чего раствор разбавлялся в 1,5–2 раза и измерение повторялось 5–30 раз при более низкой концентрации и так далее. Перед каждой серией измерения клавишей PrintScreen переводили в память компьютера и сохраняли изображение спектра отраженного луча в виде штрих-диаграммы, каждый штрих которой соответствует относительной интенсивности света, падающего на один из 40 фотодиодов воспринимающей линейки. После измерений прикладное программное обеспечение рассчитывало средний размер частиц, среднемассовый размер частиц, ширину пика распределения частиц, величины, связанные с концентрацией частиц и разностью коэффициентов преломления среды и частиц – Reflected Power, Loading Index и Concentration Index. Сопоставление всех величин позволяет сделать выводы об оптимальных условиях измерений и способах увеличения их воспроизводимости и точности.

1. Влияние растворителя

В качестве среды для растворения частиц (макромолекул) должна использоваться жидкость с малой вязкостью и с коэффициентом преломления, сильно отличающимся от коэффициента преломления частиц. Нами для разбавления вязких полимеризующихся растворов ФС – ТЭГ – ОП-10 перед измерением DLS были использованы диметилформамид (ДМФА), этанол, ацетон и диметилсульфоксид (ДМСО). Все эти жидкости смешиваются с ФС, ТЭГ и ОП-10 в любых соотношениях и имеют коэффициенты преломления соответственно 1,4269; 1,3611; 1,3588; 1,4795 [8]. Эти значения следует сравнивать с коэффициентом преломления олигомера ФС, который незначительно превышает коэффициент преломления чистого ФС, равный 1,4872. Вязкость ДМФА, этанола, ацетона и ДМСО соответственно 0,80; 1,17; 0,33 и 2,473 мПа·с [8], но более высокая вязкость влияет лишь на снижение верхнего порога определяемого размера крупных частиц. Слишком же близкие коэффициенты преломления частиц и среды приводят к снижению количества отраженной энергии и чувствительности метода во всем диапазоне размеров. Действительно, измеренная мощность отраженного луча Reflected Power составляет для суспензий в ДМФА, этаноле, ацетоне и ДМСО соответственно 186, 256, 263 и 145, то есть она монотонно уменьшается с приближением коэффициента преломления среды к коэффициенту преломления частиц.

Вместе с тем, следует отметить, что даже при сравнительно низких концентрациях образца в ДМСО получается хороший спектр (штрих-диаграмма), а в этаноле при любых концентрациях спектр соответствует кажущемуся наличию чрезмерно крупных частиц.

Специфические особенности взаимодействия молекул растворителя и полимера накладывают дополнительные ограничения на применимость растворителей. Так, на начальных стадиях, когда молекулы олигомера состоят из 5–10 звеньев, все растворители позволяют получить однородный раствор полимера. Но на более поздних стадиях этанол (96 об. %), а затем и ацетон оказываются не способными растворять высокоароматический полимер, который выпадает на дно в виде капель черно-коричневой вязкой жидкости (в то время как ТЭГ и ОП-10 переходят в растворитель). Вследствие проведенных испытаний растворителем для дальнейших исследований был выбран ДМФА. Диэлектрическая проницаемость ДМФА, этанола, ацетона и ДМСО соответственно равна 36,7; 24,3; 20,7; 48,9, дипольный момент – 3,8; 1,7; 2,7; 3,9. Из этого следует, что ДМФА (наряду с ДМСО) является наиболее высокополярным растворителем из исследованных, что улучшает растворимость большинства полимеров.

2. Влияние концентрации частиц

Компания Toptica, производящая приборы DLS, сообщает о немонотонной зависимости измеряемого размера твердых частиц от их концентрации в водной суспензии. Для проверки справед-

ливости данного положения для растворов полимеров нами была построена концентрационная зависимость измеренного размера молекул крахмала в воде (рис. 1).

Выбор указанной модельной системы обусловлен тем, что полимер (крахмал) в данном случае вводится в растворитель без посторонних примесей, тогда как в исследуемых образцах ФС – ТЭГ – ОП-10 концентрация полимера составляет 5–20 масс. %, а остальное составляют ТЭГ, ОП-10 и остатки ФС. Введение в растворитель таких образцов в высоких концентрациях приводит к неоправданно большому изменению вязкости и коэффициента преломления среды, что искажает результаты измерений, в ходе которых принимается, что свойства среды мало отличаются от свойств чистого растворителя. В области очень низких концентраций в растворителе образцов ФС – ТЭГ – ОП-10 измерение становится слишком ненадежным из-за слабости аналитического сигнала, поскольку размер молекул синтезированных олигомеров ФС относительно мал, а интенсивность отраженного света согласно теории Ми пропорциональна размеру частиц в 6 степени.

Для приготовления растворов был приготовлен исходный раствор с 2 масс. % крахмала, который далее разбавлялся водой.

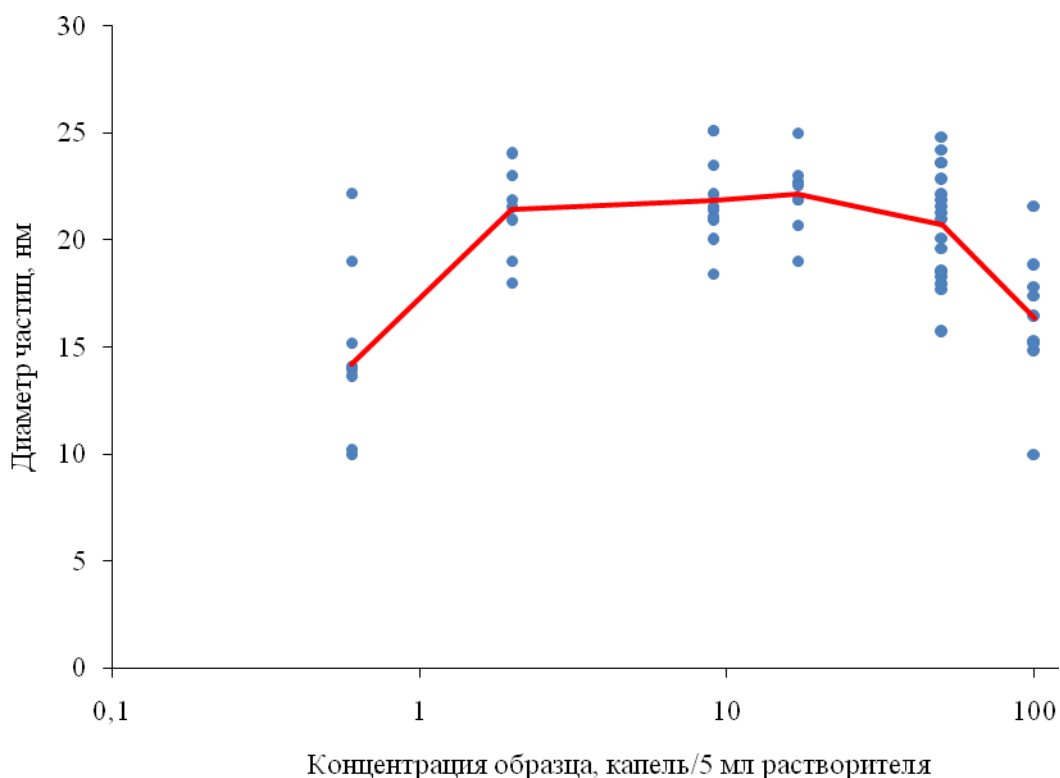


Рис. 1. Кажущийся размер молекул крахмала в зависимости от его концентрации в воде (линия проведена через среднеарифметические значения)

Концентрационная зависимость для растворов полимера (рис. 1) оказывается полностью идентичной известной для суспензии твердых частиц, полученных HORIBA. Согласно рекомендациям этой компании, для измерений следует выбирать концентрацию частиц в интервале, где измеряемый размер слабо зависит от концентрации. В этом интервале также наблюдается и наименьший разброс данных.

Для растворов полимера в ДМФА, этаноле и ацетоне выявляется различный характер зависимости измеряемого размера от концентрации (рис. 2, 3). Так, для ДМФА (и особенно для ацетона) кажущийся размер макромолекул уменьшается с ростом концентрации, а для этанола – увеличивается. На рис. 2 отражены последовательные разбавления образца, после которых проводилось подряд по 31 измерению длительностью по 30 с.

Следует отметить, что для более крупных макромолекул (более 30 нм), аналитический сигнал от которых сильнее, разбавление слабее влияет на измеряемый размер.

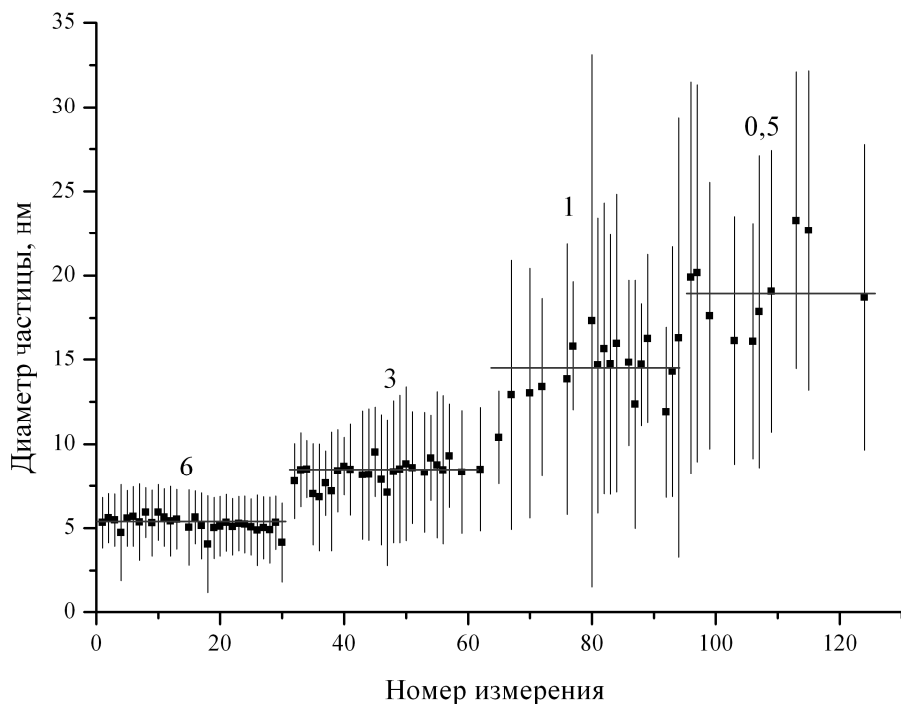


Рис. 2. Кажущийся размер макромолекул в зависимости от их концентрации в ацетоне. (цифры у точек соответствуют числу капель образца на 5 мл ацетона)

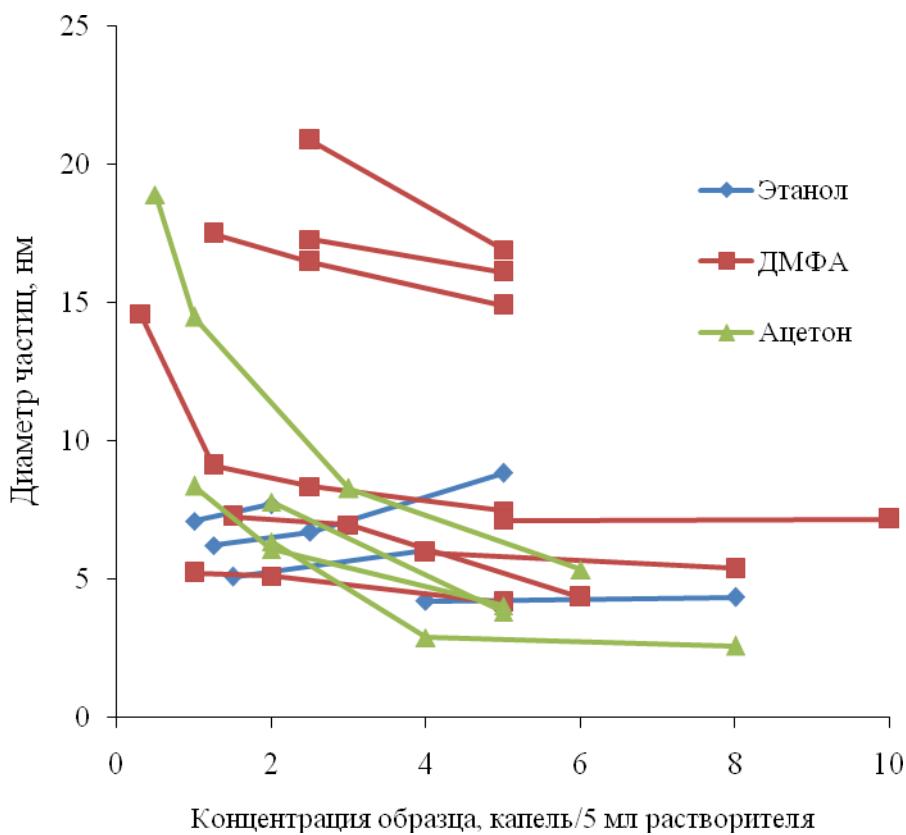


Рис. 3. Кажущийся размер макромолекул в зависимости от их концентрации

3. Использование штрих-диаграммы

При начале измерений программа, собирающая сигнал от линейки фотодиодов, отображает интенсивность падающего на них света в виде штрих-диаграммы, связанной со спектром отраженного луча (рис. 4, 5). Программа не указывает каких-либо координат или единиц измерения на этих диаграммах, однако с левой стороны указано «Крупные частицы», а справа – «Мелкие частицы», что действительно коррелирует с получаемыми данными. Вне зависимости от величины интенсивности, программа нормирует самый сильный сигнал на полную высоту штрих-диаграммы (рис. 4).

Концентрация молекул сильно изменяет вид штрих-диаграмм (рис. 4). Очевидно, что максимум при разбавлении в ДМФА смещается влево, что соответствует увеличению размера частиц, а сигнал становится все более слабым и шумным.

Изменение положения максимума на штрих-диаграммах хорошо коррелирует и с увеличением размера молекул, протекающим при полимеризации (рис. 5, 6).

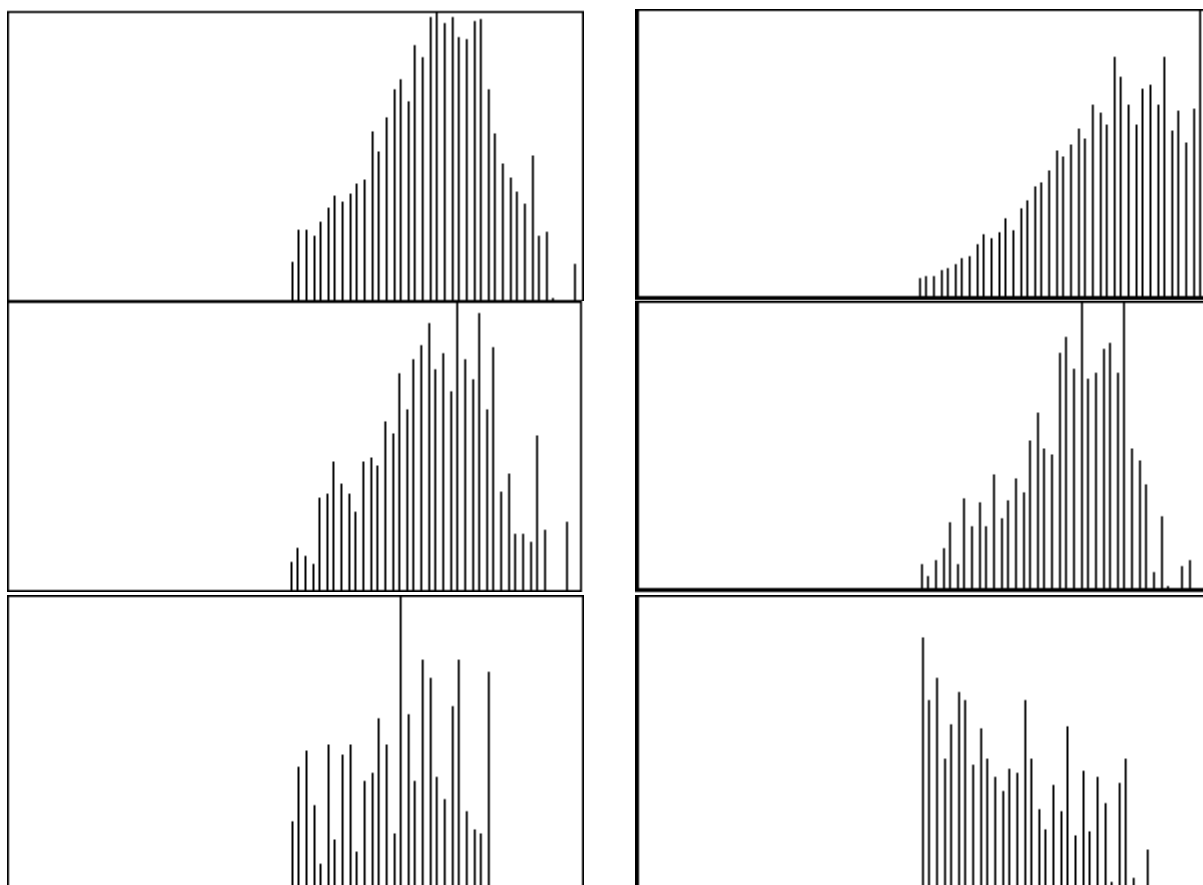


Рис. 4. Вид штрих-диаграмм в зависимости от концентрации образцов в ДМФА.
Левая колонка: сверху вниз – концентрация соответственно 5, 1,25, 0,31 капель на 5 мл.
Правая колонка: сверху вниз – концентрация соответственно 6, 3, 1,5 капель на 5 мл

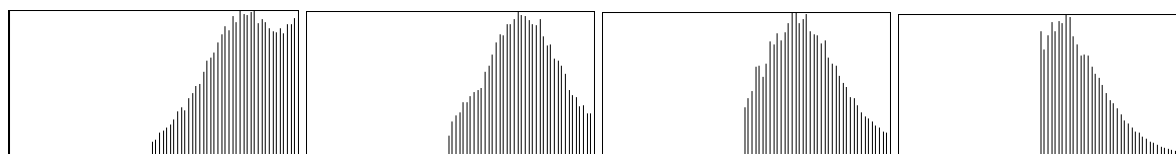


Рис. 5. Вид штрих-диаграмм в зависимости от размера макромолекул образцов в ДМФА
(концентрация везде 15 капель на 5 мл). Слева направо: 4, 6, 9, 13 дней,
размер макромолекул монотонно возрастает со временем

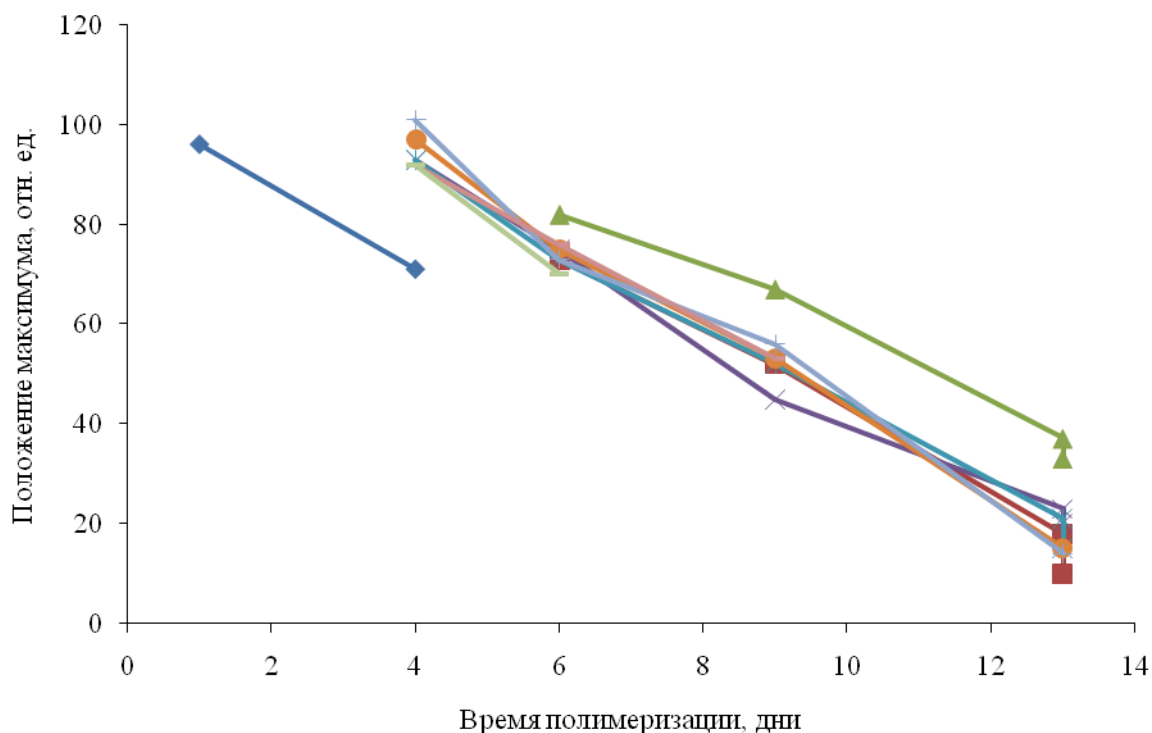


Рис. 6. Смещение положения максимума на штрих-диаграммах с увеличением размера молекул, растущим при полимеризации образцов (концентрация в ДМФА 5–15 капель на 5 мл)

Рассчитываемый поставляемой с прибором программой размер частиц хорошо коррелирует с положением максимума на штрих-диаграммах (рис. 7). Более того, во многих случаях, когда программа некорректно проводит расчет размера, при наличии сохраненной штрих-диаграммы оказывается возможным оценить положение максимума (рис. 5) и из эмпирического соотношения (рис. 7) рассчитать размер частиц (рис. 8).

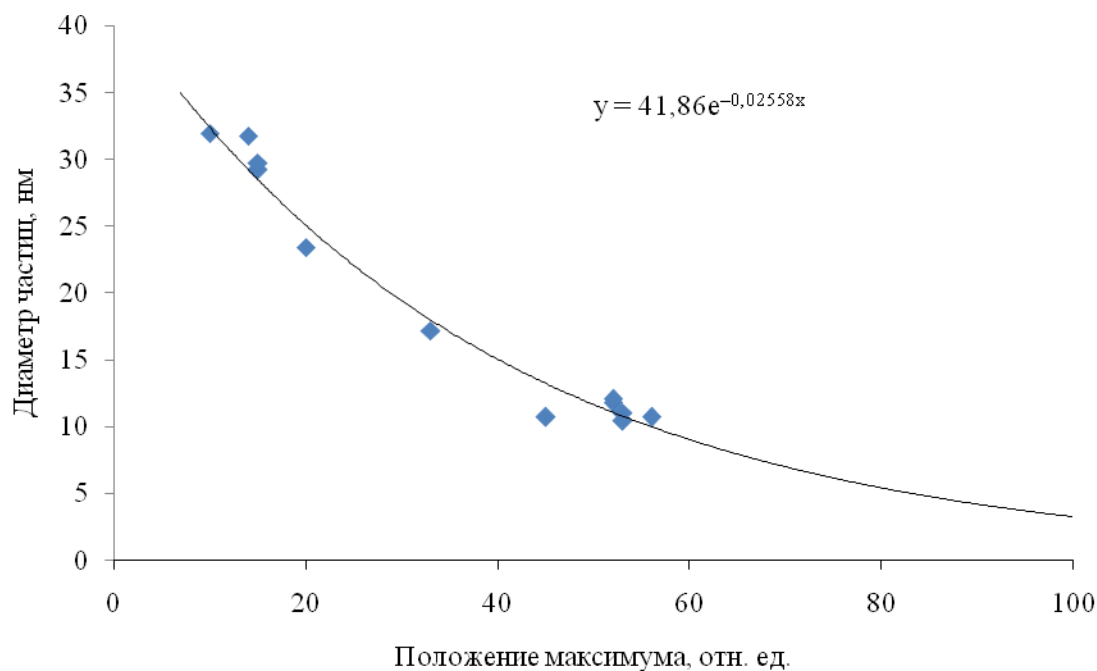


Рис. 7. Зависимость размера молекул от положения максимума на штрих-диаграммах

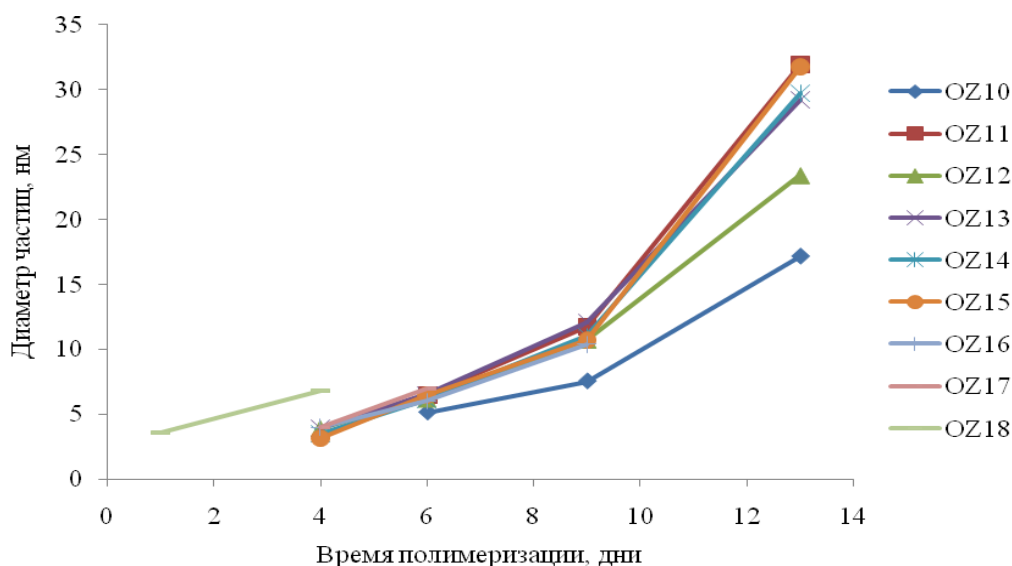


Рис. 8. Рассчитанный размер молекул по положению максимума на штрих-диаграммах

4. Учет среднемассового размера частиц и Loading Index

В качестве важных вспомогательных величин, позволяющих оценить надежность рассчитанных размеров частиц, следует рассматривать среднемассовый размер частиц и величину Loading Index (рис. 9). В области концентраций, при которых средний и среднемассовый размер близки, получены наиболее надежные данные (вторая 31 точка на рис. 9). В этой области концентраций Loading Index имеет значения 0,001–0,030. В области слишком высокой концентрации образца (первая 31 точка) Loading Index достигает 9, а в области слишком низкой концентрации снижается до 0,00001. При слишком низких или слишком высоких значениях Loading Index результаты менее точные. Так же, как и в случае с растворами крахмала (рис. 1), в средней области концентраций измерения наиболее воспроизводимы.

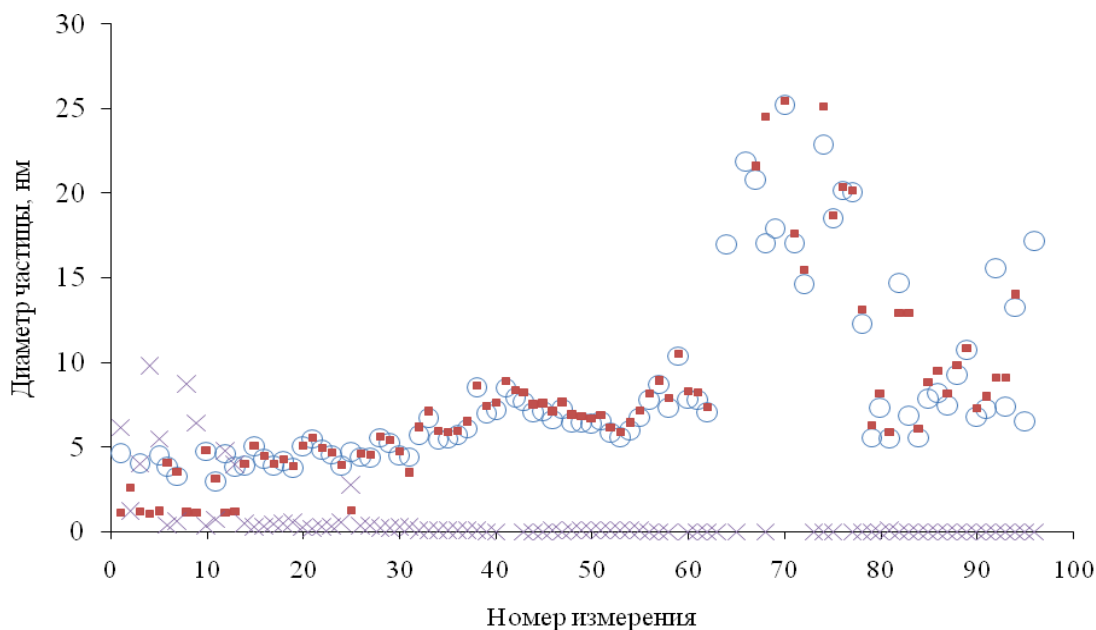


Рис. 9. Рассчитанные значения размера молекул (окружности), среднемассового размера (квадраты) и величины Loading Index (кресты). Концентрация в ДМФА: 6 капель на 5 мл (первая 31 точка), 3 капли на 5 мл (вторая 31 точка), 1,5 капли на 5 мл (последние 34 точки)

5. Корреляции между Loading Index, Concentration Index и размером частиц

Величины Loading Index, Concentration Index и размер частиц тесно взаимосвязаны (рис. 9, 10). При измерении образца с его трехкратным разбавлением обнаруживается, что три концентрации приводят к закономерному группированию размера макромолекул и величины Concentration Index в три области (рис. 10). При этом разбавление приводит к увеличению измеренного размера и уменьшению величины Concentration Index.

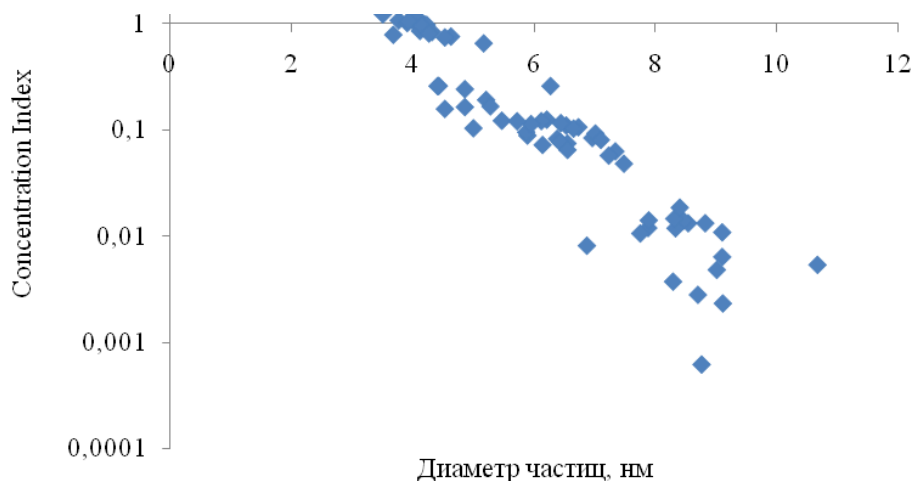


Рис. 10. Связь измеренного размера макромолекул и величины Concentration Index

Величина Concentration Index более информативна, чем Loading Index, так как рассчитывается с учетом Loading Index, Reflected Power и свойств среды, поэтому между Loading Index и размером макромолекул корреляция намного слабее выражена (рис. 11) и менее пригодна для анализа достоверности результатов.

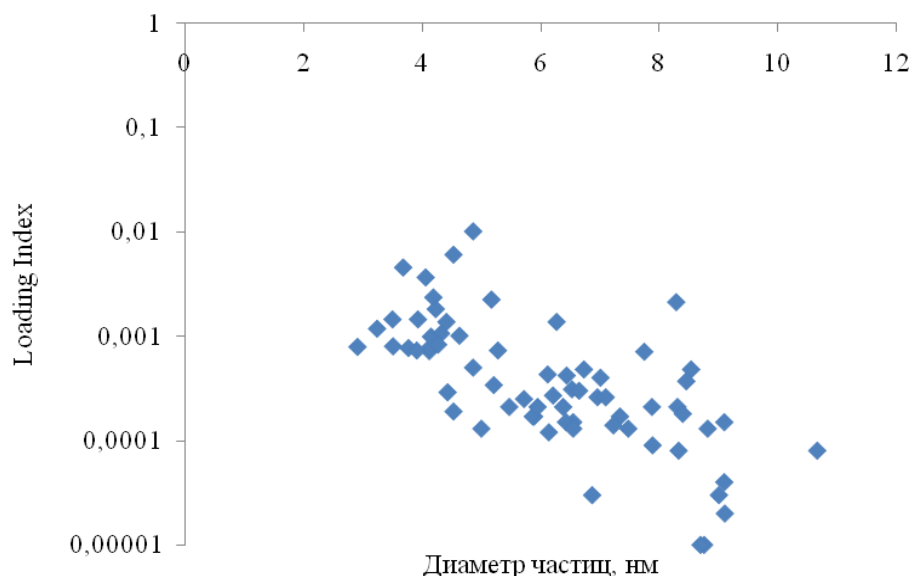


Рис. 11. Связь измеренного размера макромолекул и величины Loading Index тех же образцов, что и на рис. 10

Выводы

Получение корректных данных возможно только после построения концентрационной зависимости измеренного размера от концентрации частиц (или молекул полимера) в суспензии. Для каждой комбинации частиц и жидкости существует достаточно широкий диапазон концентраций, в котором воспроизводимость определения среднего размера частиц максимальна.

Для обоснованного принятия результатов расчета среднего размера частиц программным обеспечением Microtrac Ultra следует использовать данные штрих-диаграммы, среднемассовый размер частиц, ширину пика распределения частиц, Reflected Power и Concentration Index. Аномальные выбросы значений этих величин могут служить указанием на недостоверность измеренного размера частиц.

При получении некорректных результатов расчета среднего размера частиц программным обеспечением Microtrac Ultra при наличии штрих-диаграммы оказывается возможным провести оценочный расчет размера частиц по эмпирическому соотношению положения максимума штрих-диаграммы и размера частиц.

Результаты измерений более корректны в случае более значительной разницы коэффициентов преломления частиц и жидкости, в которой они находятся.

Литература

1. <http://www.microtrac.com/>
2. <http://www.malvern.com/>
3. <http://www.horiba.com/>
4. Surfactant concentration regime in miniemulsion polymerization for the formation of MMA nanodroplets by high-pressure homogenization / L.L. Hecht., C. Wagner, K. Landfester et al. // Langmuir. – 2011. – Vol. 27. – P. 2279–2285.
5. Алкоксотехнология нано-, микроструктурированных золей для керамических материалов / П.А. Стороженко, Т.И. Федотова, А.Г. Иванов и др. // Стекло и керамика. – 2013. – 12. – С. 28–32.
6. Soo, P.L. Block copolymer micelles and vesicles: loading, release and cellular internalization with applications to drug delivery: PhD dissertation at Department of Chemistry of McGill University. – Montreal, Quebec, Canada, 2004. – 275 с.
7. Miles, W.C. The design of stable, well-defined polymer-magnetite nanoparticle systems for biomedical applications. PhD dissertation at Faculty of the Virginia Polytechnic and State University. – Blacksburg, Virginia, USA, 2009. – 305 с.
8. Химическая энциклопедия: в 5 т. / Гл. ред. И.Л. Кнунянц [до 1992 г.], Н.С. Зефиоров [с 1995 г.]. – М.: Сов. энцикл.; Большая Рос. энцикл., 1988–1998.

Жеребцов Дмитрий Анатольевич – к.х.н., инженер, кафедра физической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: zherebtsov_da@yahoo.ru

Галимов Дамир Муратович – заместитель директора научно-образовательного центра «Нанотехнологии», Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: galimovdm@ya.ru

Загорюлько Оксана Валерьевна – студент, Физико-металлургический факультет, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: zagorulkoov@susu.ru

Фролова Елена Вячеславовна – студент, Физико-металлургический факультет, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: frolovaev@susu.ru

Захаров Валерий Григорьевич – старший лаборант, кафедра физической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: zakharovvg@susu.ru

Михайлов Геннадий Георгиевич – д.т.н., проф., кафедра физической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: mikhailov-gg@mail.ru

Поступила в редакцию 20 сентября 2014 г.

THE CHOICE OF CONDITIONS FOR MEASURING THE SIZE OF MACROMOLECULES BY THE METHOD OF DYNAMIC LIGHT SCATTERING

D.A. Zherebtsov, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation,
zherebtsov_da@yahoo.com

D.M. Galimov, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, galimovdm@susu.ac.ru

O.V. Zagorulko, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, zagorulkoov@susu.ru

E.V. Frolova, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, frolovaev@susu.ru

V.G. Zakharov, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, zakharovvg@susu.ru

G.G. Mikhailov, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, mikhailov-gg@mail.ru

The size change of polymer molecules of furfuryl alcohol was investigated by dynamic light scattering. The influence of the concentration, size of macromolecules and solvent composition on the results was studied. Ways to improve the measurement accuracy were suggested.

Keywords: polymerization, dynamic light scattering, particle size, macromolecules.

References

1. <http://www.microtrac.com/>
2. <http://www.malvern.com/>
3. <http://www.horiba.com/>
4. Hecht L.L., Wagner C., Landfester K., Schuchmann H.P. Surfactant Concentration Regime in Miniemulsion Polymerization for the Formation of MMA Nanodroplets by High-pressure Homogenization. *Langmuir*, 2011, vol. 27. pp. 2279–2285.
5. Storozhenko P.A., Fedotova T.I., Ivanov A.G., Levchuk A.V., Vlasova V.A., Starostina Yu.A., Smirnova K.E. The Alkoxotecnologie for Nano- and Microstructure of Ceramics [Alkoksotekhnologiya Nano-, Mikrostrukturirovannykh Zoley Dlya Keramicheskikh Materialov]. *Steklo i keramika [Glass and ceramics]*, no. 12, 2013, pp. 28–32.
6. Soo P.L. Block Copolymer Micelles and Vesicles: Loading, Release and Cellular Internalization with Applications to Drug Delivery. PhD Dissertation at Department of Chemistry of McGill University (Montreal, Quebec, Canada). August 2004, 275 p.
7. Miles W.C. The Design of Stable, Well-defined Polymer-magnetite Nanoparticle Systems for Biomedical Applications. PhD Dissertation at Faculty of the Virginia Polytechnic and State University (Blacksburg, Virginia, USA). August 2009, 305 p.
8. *Khimicheskaya Entsiklopediya [Chemical Encyclopedia]*, no. 5. M.: Sov. entsikl.; Bol'shaya Ros. entsikl. [Moscow, Soviet Encyclopedia; Big Russian Encyclopedia], 1988–1998.

Received 20 September 2014

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМ «МЕТАЛЛ – КИСЛОРОД»

Б.И. Леонович, Е.А. Трофимов, А.Н. Дильдин

На примере ряда систем «металл – кислород» (Cr–O, Mn–O, Fe–O и Ni–O) подробно описана методика термодинамического моделирования систем, включающих различные фазы переменного состава (металлический твёрдый и жидкий раствор, соединения с отклонениями от стехиометрии). Методика опирается на использование подрешёточной модели и полиномиальной модели Редлиха – Кистера. Продемонстрированы подходы к термодинамическому описанию жидких и твердых растворов кислорода в металле, а также оксидов различного состава и структурного типа (MeO, Me₃O₄ и Me₂O₃). Представлены выражения для энергий Гиббса рассмотренных фаз. Опираясь на описанные методики, построены фазовые диаграммы четырёх систем, а также температурные зависимости кислородного потенциала для изученных систем. Результаты расчёта сопоставлены с экспериментальными данными. Представленная информация может быть использована для анализа более сложных систем, включая системы, имеющие значение для металлургии.

Ключевые слова: фазовые диаграммы, термодинамическое моделирование, системы «металл–кислород», железо, хром, марганец, никель.

Введение

Сплавы и стали специального назначения, как правило, имеют довольно сложный состав. К числу их постоянных компонентов относятся хром, марганец, железо, никель и др. Взаимодействие этих элементов с растворенным кислородом приводит к образованию оксидных фаз. При производстве ферросплавов, лигатур, низколегированных сталей практическое значение имеют уже трехкомпонентные системы «основа – легирующий компонент – кислород». Расчет и анализ таких систем возможен, если известны термодинамические свойства основополагающих бинарных систем «металл – кислород».

Методика исследования

При термодинамическом моделировании фазовых равновесий в металлических сплавах, содержащих кислород, используется формализм и математический аппарат подрешеточной модели, в которой конфигурация раствора определяется совокупностью двух или более подрешеток [1–5].

Системы «металл – кислород» характеризуются образованием жидких и твердых растворов, а также оксидов различного состава и структурного типа (MeO, Me₃O₄ и Me₂O₃). На рис. 1–4 представлены диаграммы фазового равновесия и температурные зависимости кислородного потенциала систем Cr–O, Mn–O, Fe–O и Ni–O. При расчете областей устойчивости различных фаз были использованы термохимические параметры, приведенные в работах [6–13]. Сопоставление расчетных и экспериментальных значений проведено с использованием данных, представленных в работах [14–25].

Обсуждение результатов

Особенности моделирования фаз различных типов заслуживают обстоятельного обсуждения.

Жидкие расплавы. Жидкая фаза в оксидных системах характеризуется интервалом несмешиваемости между металлическим и оксидным сплавами. Применительно к ионным расплавам состав жидкости, содержащей катионы металла и анионы кислорода, может быть определен следующим образом: $(Me_i^{+v_i})_p(O^{-2}, Va^{-q})_q$, где $Me_i^{+v_i}$ означает совокупность катионов с зарядом $+v_i$, Va – гипотетическую вакансию с индуцированным зарядом $-q$. Подстрочные индексы p и q определяют электронейтральность и зависят от состава расплава следующим образом:

$$q = \sum_i v_i y_{Me_i^{+v_i}} \quad (1)$$

$$p=2y_{O^{-2}} + q \cdot y_{Va^{-q}} \quad (2)$$

В этих формулах y_i обозначает концентрацию компонента расплава в пределах своей подрешетки. Следующее уравнение показывает связь $y_{O^{-2}}$ с молярной долей кислорода

$$x_{O^{-2}} = \frac{q \cdot y_{O^{-2}}}{p + q(1 - y_{Va^{-q}})} \quad (3)$$

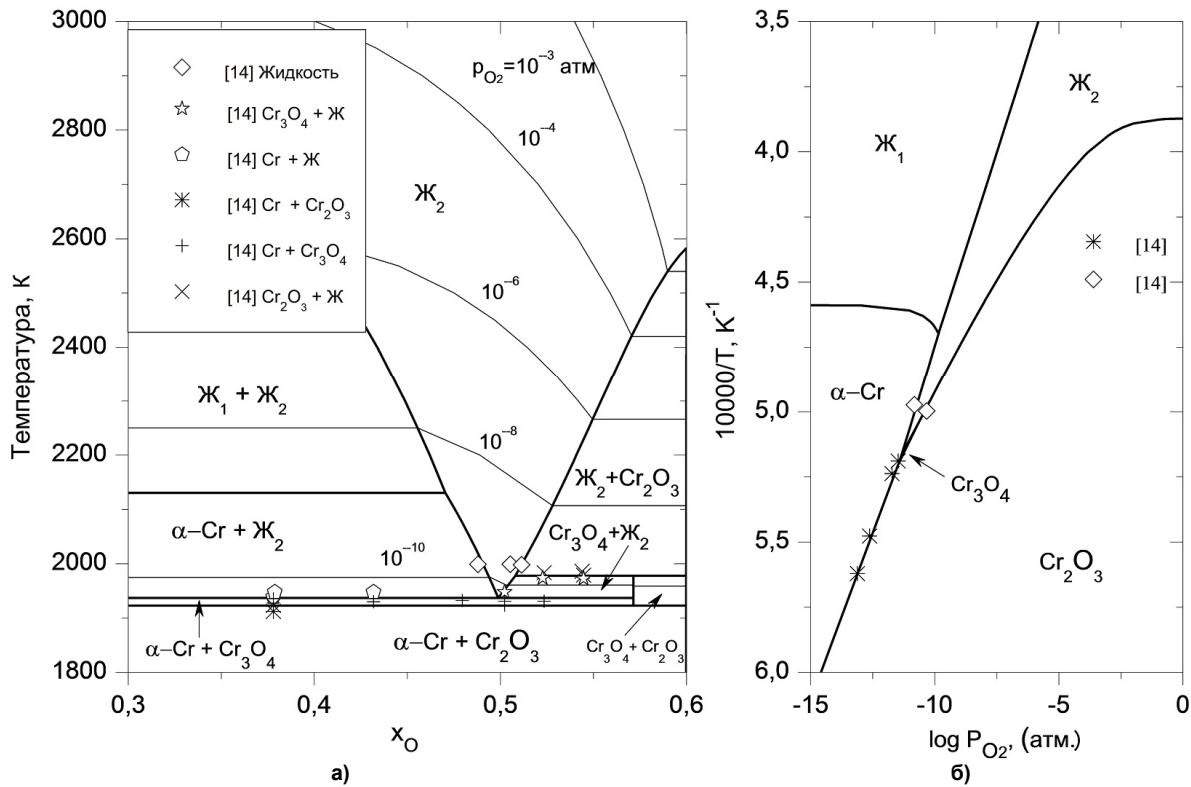


Рис. 1. Фазовая диаграмма (а) и температурная зависимость кислородного потенциала (б) системы «хром–кислород»

Молярная энергия Гиббса бинарной системы «металл – кислород» задается уравнением

$$G_m = \sum_i y_{Me_i^{+v_i}} y_{O^{-2}} G_{Me_i^{+v_i} \cdot O^{-2}}^0 + pRT \sum_i y_{Me_i^{+v_i}} \ln(y_{Me_i^{+v_i}}) + qRT [y_{O^{-2}} \ln(y_{O^{-2}}) + y_{Va^{-q}} \ln(y_{Va^{-q}})] + \sum_i y_{Me_i^{+v_i}} y_{O^{-2}} y_{Va^{-q}} L_{Me_i^{+v_i} \cdot O^{-2}, Va^{-q}} \quad (4)$$

где $G_{Me_i^{+v_i} \cdot O^{-2}}^0$ – энергия Гиббса образования $(2 + v_i)$ молей жидкого сплава; $G_{Me_i^{+v_i}}^0$ – энергия Гиббса образования v_i моль жидкого металла; $L_{i,j}$ – температурно-зависимые коэффициенты, значения которых выражаются полиномами Редлиха – Кистера:

$$L_{i,j} = L_{i,j}^0 + L_{i,j}^1 (y_i - y_j) + L_{i,j}^2 (y_i - y_j)^2 + \dots = \sum_n L_{i,j}^n (y_i - y_j)^n \quad (5)$$

В приведенных уравнениях и далее в подстрочных индексах запятая разделяет компоненты в одной подрешетке, а двоеточие означает различные подрешетки.

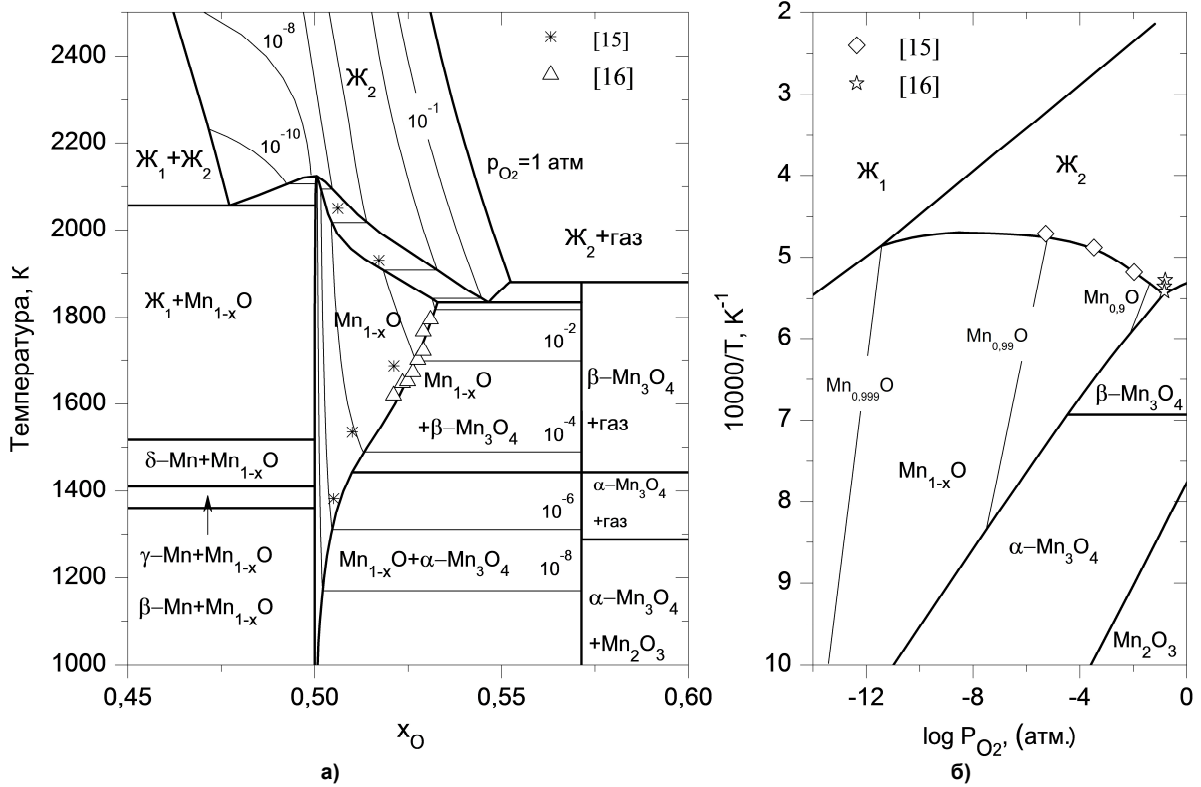


Рис. 2. Фазовая диаграмма (а) и температурная зависимость кислородного потенциала (б) системы «марганец–кислород»

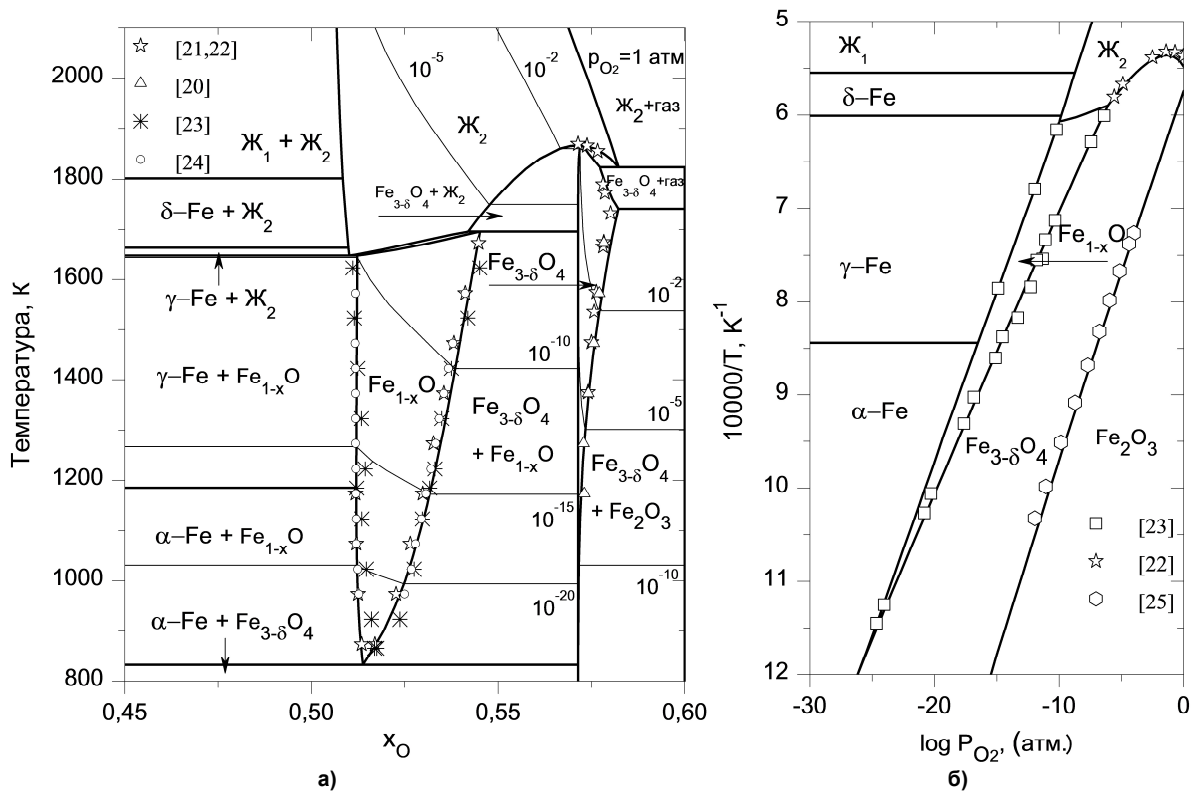


Рис. 3. Фазовая диаграмма (а) и температурная зависимость кислородного потенциала (б) системы «железо–кислород»

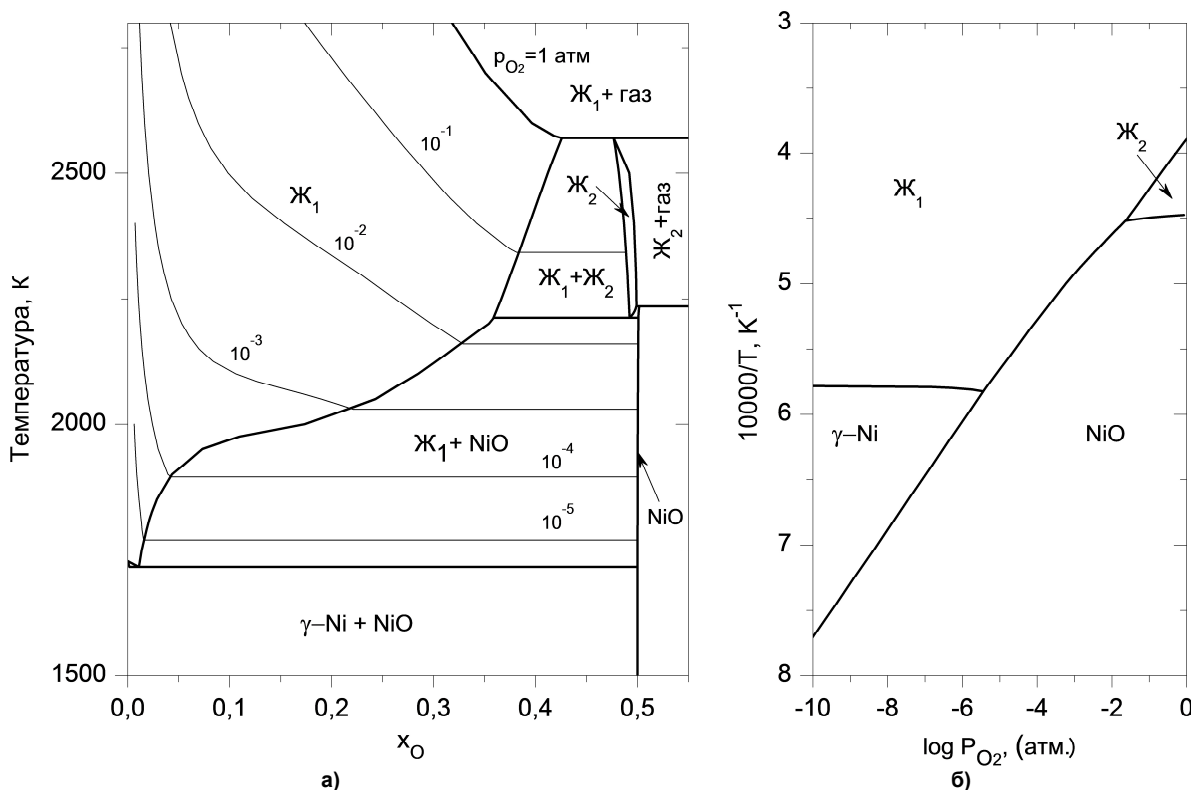


Рис. 4. Фазовая диаграмма (а) и температурная зависимость кислородного потенциала (б) системы «никель–кислород»

Парциальные молярные энергии Гиббса (химические потенциалы) могут быть вычислены по уравнению

$$\bar{G}_{A:B} = G_m + \frac{\partial G_m}{\partial y_A} + \frac{\partial G_m}{\partial y_B} - \sum_i y_i \left(\frac{\partial G_m}{\partial y_i} \right). \quad (6)$$

Области жидких расплавов, представленные на рис. 1–4, рассчитаны исходя из предположения о наличии в системах с хромом и никелем одного сорта катионов – Cr^{+3} или Ni^{+2} соответственно. В жидких растворах Fe–O и Mn–O устойчивыми считались два вида катионов – Me^{+2} и Me^{+3} .

О.ц.к. и г.ц.к. – твердые растворы внедрения. Твердый раствор внедрения можно представить общей формулой $(Me)_a(O,Va)_c$. В случае г.ц.к.-фазы $a=c=1$, для о.ц.к.-фазы $a=1$ и $c=3$. Образование такого раствора можно также представить смешением гипотетических соединений Me_aO_c и Me_aVa_c . Молярная энергия Гиббса такого «трехкомпонентного» раствора (при $y_{Me}=1$) может быть задана уравнением

$$G_m = y_O G_{MeO}^0 + y_{Va} G_{MeVa}^0 + cRT(y_O \ln y_O + y_{Va} \ln y_{Va}) + y_O y_{Va} [L_{MeO,Va}^0 + (y_O - y_{Va}) L_{MeO,Va}^1 + (y_O - y_{Va})^2 L_{MeO,Va}^2] + G_m^{магн.} \quad (7)$$

Магнитная составляющая энергии Гиббса задается формулой

$$G_m^{магн.} = RT \ln(\beta + 1) f(\tau), \quad (8)$$

где $\tau = T/T_C$; T_C и β – значения температуры Кюри и магнетона Бора соответственно.

При $\tau < 1$:

$$f(\tau) = 1 - \left[\frac{79\tau^{-1}}{140p} + \frac{474}{494} \left(\frac{1}{p} - 1 \right) \left(\frac{\tau^3}{6} + \frac{\tau^9}{135} + \frac{\tau^{15}}{600} \right) \right] / A. \quad (9)$$

При $\tau > 1$:

$$f(\tau) = -\left(\frac{\tau^{-5}}{10} + \frac{\tau^{-15}}{315} + \frac{\tau^{-25}}{1500}\right) / A, \quad (10)$$

где $A = \frac{518}{1125} + \frac{11692}{15975} \left(\frac{1}{p} - 1\right)$. Значение p определяется структурным типом раствора. Для о.ц.к. – растворов $p = 0,4$ и $p = 0,28$ для структуры г.ц.к.

Состав твердого раствора определяется мольными долями веществ в каждой подрешетке:

$$y_{\text{O}} = (a/c)x_{\text{O}}/(1 - x_{\text{O}}) \quad \text{и} \quad y_{\text{C}} + y_{\text{Va}} = 1. \quad (11)$$

Моноксиды (MeO). В структуре моноксидов переменного состава кислород образует г.ц.к.-решетку, а ионы металла занимают октаэдрические позиции. В общем случае состав фазы может быть описан формулой $(\text{Me}^{+2}, \text{Me}^{+3}, \text{Va})_1(\text{O}^{-2})_1$. При описании нестехиометрического оксида железа (вюстита) была использована модель комбинирования энергий, предложенная Хиллертом [1, 5]:

$$G_m = y_{\text{Me}^{+2}} G_{\text{Me}^{+2}, \text{O}^{-2}}^{\text{O}} + y_{\text{Me}^{+3}} G_{\text{Me}^{+3}, \text{O}^{-2}}^{\text{O}} + y_{\text{Va}} G_{\text{Va}, \text{O}^{-2}}^{\text{O}} + RT(y_{\text{Me}^{+2}} \ln y_{\text{Me}^{+2}} + y_{\text{Me}^{+3}} \ln y_{\text{Me}^{+3}} + y_{\text{Va}} \ln y_{\text{Va}}) + G_m^{\text{изб}}, \quad (12)$$

где переменные $y_{\text{Me}^{+2}}$ и $y_{\text{Me}^{+3}}$ – доля мест в металлической подрешетке, занятой двухвалентными и трехвалентными ионами. При этом $y_{\text{Me}^{+2}} + y_{\text{Me}^{+3}} + y_{\text{Va}} = 1$.

Избыточная энергия Гиббса $G_m^{\text{изб}}$ может быть описана полиномом Редлиха – Кистера (5):

$$G_m^{\text{изб}} = y_{\text{Me}^{+2}} y_{\text{Me}^{+3}} [L_{\text{Me}^{+2}, \text{Me}^{+3}, \text{O}^{-2}}^{\text{O}} + (y_{\text{Me}^{+2}} - y_{\text{Me}^{+3}}) L_{\text{Me}^{+2}, \text{Me}^{+3}, \text{O}^{-2}}^{\text{O}}] + y_{\text{Me}^{+2}} y_{\text{Va}} [L_{\text{Me}^{+2}, \text{Va}, \text{O}^{-2}}^{\text{O}} + (y_{\text{Me}^{+2}} - y_{\text{Va}}) L_{\text{Me}^{+2}, \text{Va}, \text{O}^{-2}}^{\text{O}}] + y_{\text{Me}^{+3}} y_{\text{Va}} [L_{\text{Me}^{+3}, \text{Va}, \text{O}^{-2}}^{\text{O}} + (y_{\text{Me}^{+3}} - y_{\text{Va}}) L_{\text{Me}^{+3}, \text{Va}, \text{O}^{-2}}^{\text{O}}]. \quad (13)$$

Потенциал кислорода нестехиометрического монооксида рассчитывается как разница молярных энергий Me_2O_3 и MeO [12]:

$$G_{\text{O}_2} = 2G_{\text{Me}_2\text{O}_3} - 4G_{\text{MeO}} = 4\bar{G}_{\text{Me}^{+3}, \text{O}^{-2}} - 4\bar{G}_{\text{Me}^{+2}, \text{O}^{-2}} + 2\bar{G}_{\text{Va}, \text{O}^{-2}}. \quad (14)$$

При использовании уравнения (6) и значения $G_{\text{Va}, \text{O}^{-2}}^{\text{O}} = 0$ формула преобразуется следующим образом:

$$G_{\text{O}_2} = 4(G_{\text{Me}^{+3}}^{\text{O}} - G_{\text{Me}^{+2}}^{\text{O}}) + RT \ln \left(\frac{y_{\text{Me}^{+3}}^4 y_{\text{Va}}^2}{y_{\text{Me}^{+2}}^4} \right) + 2(2y_{\text{Me}^{+2}} - 2y_{\text{Me}^{+3}} - y_{\text{Me}^{+2}} y_{\text{Me}^{+3}}) L_{\text{Me}^{+2}, \text{Me}^{+3}, \text{O}^{-2}}^{\text{O}} + 4[(y_{\text{Me}^{+2}} - y_{\text{Me}^{+3}})^2 + y_{\text{Me}^{+2}} y_{\text{Me}^{+3}} (y_{\text{Me}^{+3}} - y_{\text{Me}^{+2}} - 2)] L_{\text{Me}^{+2}, \text{Me}^{+3}, \text{O}^{-2}}^{\text{O}}. \quad (15)$$

В приведенной модели мольные доли могут быть рассчитаны из долей мест y_i с использованием формул:

$$x_{\text{Me}} = \frac{y_{\text{Me}^{+2}} + y_{\text{Me}^{+3}}}{1 + y_{\text{Me}^{+2}} + y_{\text{Me}^{+3}}} \quad \text{и} \quad x_{\text{O}} = \frac{1}{1 + y_{\text{Me}^{+2}} + y_{\text{Me}^{+3}}}. \quad (16)$$

Максимальное значение $y_{\text{Me}^{+2}} = 2/3$, так что модель для фазы монооксида может таким образом описать диапазон составов для x_{O} от 0,5 до 0,6.

Шпинельные фазы (Me_3O_4). Структура шпинели имеет ионы кислорода в г.ц.к. подрешетке с двухвалентными и трехвалентными металлическими ионами в октаэдрических и тетраэдрических позициях. Число мест в октаэдрической подрешетке равно числу мест кислорода, тогда как тетраэдрическая подрешетка имеет в два раза больше мест. В такой структуре шпинели могут быть заняты только половина октаэдрических мест и одна восьмая тетраэдрических мест. В нормальной шпинели трехвалентные ионы занимают октаэдрические позиции, а двухвалентные – тетраэдрические.

При термодинамическом моделировании свойств оксидов наиболее сложно описывается магнетит (Fe_3O_4). В работе [12] эта фаза описана как с избытком железа, так и с избытком кислорода. При низких температурах магнетит – обращенная шпинель с тетраэдрическими позициями, заполненными Fe^{+3} . При этом октаэдрические места заняты совместно ионами Fe^{+3} и Fe^{+2} . При повышении температуры магнетит трансформируется в нормальную шпинель и перед плавлением он почти неупорядочен. Таким образом, структура стехиометрического магнетита может быть представлена следующим образом: $(\text{Fe}^{+2}, \text{Fe}^{+3})_1(\text{Fe}^{+2}, \text{Fe}^{+3})_2(\text{O}^{2-})_4$.

Молярная энергия Гиббса стехиометрической шпинели в зависимости от состава и температуры может быть описана уравнением

$$\begin{aligned} G_m = & y_{\text{Fe}^{+2}}^t y_{\text{Fe}^{+2}}^o G_{\text{Fe}^{+2}:\text{Fe}^{+2}:\text{O}^{2-}}^o + y_{\text{Fe}^{+2}}^t y_{\text{Fe}^{+3}}^o G_{\text{Fe}^{+2}:\text{Fe}^{+3}:\text{O}^{2-}}^o + \\ & + y_{\text{Fe}^{+3}}^t y_{\text{Fe}^{+2}}^o G_{\text{Fe}^{+3}:\text{Fe}^{+2}:\text{O}^{2-}}^o + y_{\text{Fe}^{+2}}^t y_{\text{Fe}^{+3}}^o G_{\text{Fe}^{+3}:\text{Fe}^{+2}:\text{O}^{2-}}^o + \\ & + RT(y_{\text{Fe}^{+2}}^t \ln y_{\text{Fe}^{+2}}^t + y_{\text{Fe}^{+3}}^t \ln y_{\text{Fe}^{+3}}^t) + \\ & + 2RT(y_{\text{Fe}^{+2}}^o \ln y_{\text{Fe}^{+2}}^o + y_{\text{Fe}^{+3}}^o \ln y_{\text{Fe}^{+3}}^o), \end{aligned} \quad (17)$$

где надстрочные индексы t и o означают тетраэдрическую и октаэдрическую решетки соответственно.

Введем обозначения: $y_{\text{Fe}^{+3}}^t = x$, $y_{\text{Fe}^{+2}}^t = 1 - x$, $y_{\text{Fe}^{+3}}^o = 1 - 0,5x$, $y_{\text{Fe}^{+2}}^o = 0,5x$.

Тогда уравнение для энергии Гиббса будет иметь вид:

$$\begin{aligned} G_m = & x(1 - 0,5x)G_{\text{Fe}^{+2}:\text{Fe}^{+2}:\text{O}^{2-}}^o + 0,5x^2G_{\text{Fe}^{+2}:\text{Fe}^{+3}:\text{O}^{2-}}^o + \\ & + (1 - x)(1 - 0,5x)G_{\text{Fe}^{+3}:\text{Fe}^{+2}:\text{O}^{2-}}^o + 0,5x(1 - 0,5x)G_{\text{Fe}^{+3}:\text{Fe}^{+3}:\text{O}^{2-}}^o + \\ & + RT[x \ln x + (1 - x) \ln(1 - x)] + \\ & + 2RT[(1 - 0,5x) \ln(1 - 0,5x) + 0,5x \ln 0,5x]. \end{aligned} \quad (18)$$

Между ионами различной валентности имеет место обменная реакция. При равновесии упорядочение описывается следующим уравнением [12]:

$$0,5(G_{\text{Fe}^{+2}:\text{Fe}^{+2}:\text{O}^{2-}}^o + G_{\text{Fe}^{+2}:\text{Fe}^{+3}:\text{O}^{2-}}^o + G_{\text{Fe}^{+3}:\text{Fe}^{+2}:\text{O}^{2-}}^o) = RT \ln \left(\frac{y_{\text{Fe}^{+3}}^t y_{\text{Fe}^{+2}}^o}{y_{\text{Fe}^{+2}}^t \cdot y_{\text{Fe}^{+3}}^o} \right). \quad (19)$$

В условиях повышенных температур и высоких значений потенциала кислорода для магнетита характерно отклонение от стехиометрии, что может быть учтено добавлением избытка Fe^{+3} в октаэдрические позиции соответствующего числа вакансий для поддержания электронейтральности. Измененная структура будет иметь вид $(\text{Fe}^{+2}, \text{Fe}^{+3})_1(\text{Fe}^{+2}, \text{Fe}^{+3}, \text{Va})_2(\text{O}^{2-})_4$. Если обозначить концентрацию вакансий y_{Va} , такую структуру можно описать как $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$, где $\delta = 2y_{\text{Va}}$. На рис. 3 расчет нестехиометрического магнетита проведен по уравнению, полученному обработкой экспериментальных данных [20]. Другие шпинельные структуры считались стехиометрическими.

Оксидные фазы (Me_2O_3). Общее название – корунд. Структура корунда моделируется тремя подрешетками $(\text{Me}^{+2}, \text{Me}^{+3})_2(\text{Me}^{+3}, \text{Va})_1(\text{O}^{2-})_3$. $G_{\text{Me}^{+3}:\text{Va}:\text{O}^{2-}}^o$ определяет величину G^o чистого полурного оксида Me_2O_3 .

Обозначив концентрации компонентов y' первой подрешетки и y'' – второй, уравнение для энергии Гиббса гомогенной фазы будет иметь вид:

$$\begin{aligned} G_m = & y'_{\text{Me}^{+2}} y''_{\text{Me}^{+3}} G_{\text{Me}^{+2}:\text{Me}^{+3}:\text{O}^{2-}}^o + y'_{\text{Me}^{+3}} y''_{\text{Me}^{+3}} G_{\text{Me}^{+3}:\text{Me}^{+3}:\text{O}^{2-}}^o + \\ & + y'_{\text{Me}^{+2}} y''_{\text{Va}} G_{\text{Me}^{+2}:\text{Va}:\text{O}^{2-}}^o + y'_{\text{Me}^{+3}} y''_{\text{Va}} G_{\text{Me}^{+3}:\text{Va}:\text{O}^{2-}}^o + \\ & + 2RT(y'_{\text{Me}^{+2}} \ln y'_{\text{Me}^{+2}} + y'_{\text{Me}^{+3}} \ln y'_{\text{Me}^{+3}}) + RT(y''_{\text{Me}^{+3}} \ln y''_{\text{Me}^{+3}} + y''_{\text{Va}} \ln y''_{\text{Va}}). \end{aligned} \quad (20)$$

На рис. оксидные фазы Me_2O_3 рассчитаны без учета возможности отклонения от стехиометрии.

Закключение

На примере ряда систем Cr–O, Mn–O, Fe–O и Ni–O описана методика термодинамического моделирования систем, включающих различные фазы переменного состава (металлический твёр-

дый и жидкий раствор, соединения с отклонениями от стехиометрии и др.). Представлены выражения для энергий Гиббса рассмотренных фаз. Построены фазовые диаграммы, а также температурные зависимости кислородного потенциала для изученных систем. Результаты расчёта сопоставлены с литературными экспериментальными данными. Представленная информация может быть использована для анализа более сложных систем, включая системы, имеющие значение для металлургии.

Работа осуществлена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 13-08-00545.

Литература/References

1. Hillert M., Staffanson L.J. The Regular Solution Model for Stoichiometric Phases and Ionic Melts. *Acta Chemica Scandinavica*. 1970, vol. 24, no. 10, pp. 3618–3626.
2. Sundman B., Agren J. A Regular Solution Model for Phases with Several Components and Sublattices, Suitable for Computer Applications. *J. Phys. Chem. Solids*. 1981, vol. 42, pp. 297–301.
3. Hillert M., Jansson B., Sundman B., Agren J. A. Two-Sublattice Model for Molten Solutions with Different Tendency for Ionization. *Metallurgical Transactions A*. 1985, vol. 16A, no. 2, pp. 261–266.
4. Sundman B. Modification of the Two-Sublattice Model for Liquids. *CALPHAD*. 1991, vol. 15, no. 2, pp. 109–119.
5. Barry T.I., Dinsdale A.T., Gisby J.A., Hallstedt B., Hillert M., Jansson B., Sundman B., Taylor J.R. The Compound Energy Model for Ionic Solutions with Applications to Solid Oxides. *J. Phase Equilibria*. 1992, vol. 13, no. 5, pp. 459–475.
6. Povoden E., Grundy A. N., Gauckler L. J. Thermodynamic Reassessment of the Cr–O System in the Framework of Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) Research. *J. Phase Equilibria and Diffusion*. 2006, vol. 27, no. 4, pp. 353–362.
7. Taylor J.R., Dinsdale A.T. A Thermodynamic Assessment of the Cr–Fe–O System. *Z. Metallkunde*. 1993, vol. 84, no. 5, pp. 335–345.
8. Kjellqvist L., Selleby M., Sundman B. Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. 2008, no. 32, pp. 577–592.
9. Wang M., Sundman B. Thermodynamic Assessment of the Mn–O System. *Metallurgical Transaction B*. 1992, vol. 23B, no. 12, pp. 821–831.
10. Grundy A.N., Hallstedt B., Gauckler L.J. Assessment of the Mn–O System. *J. Phase Equilibria*. 2003, vol. 24, no. 1, pp. 21–31.
11. Kjellqvist L., Selleby M. Thermodynamic Assessment of the Fe–Mn–O System. *J. Phase Equilibria and Diffusion*. 2010, vol. 31, no. 2, pp. 113–134.
12. Sundman B. An Assessment of the Fe–O System. *J. Phase Equilibria*. 1991, vol. 12, no. 1, pp. 127–140.
13. Taylor J.R., Dinsdale A.T. A Thermodynamic Assessment of the Ni–O, Cr–O and Cr–Ni–O Systems Using the Ionic Liquid and Compound Energy Models. *Z. Metallkunde*. 1990, bd. 81, h. 5, s. 335–345.
14. Toker N.Y., Darken L.S., Muan A. Equilibrium Phase Relations and Thermodynamics of the Cr–O System in the Temperature Range of 1500 °C to 1825 °C. *Metall. Trans. B*. 1991, 22(2), pp. 225–232.
15. Tromel G, Fix W., Koch K., Schaberg F. The Phase Diagram of the Manganese–Oxygen System. *Erzmetall*. 1976, 29, pp. 234–237 (in German).
16. Schmahl N.G., Hennings D.F.K. The Phase Diagram of the Mn₃O₄–MnO System and Its Pressures of Dissociation. *Arch. Eisenhüttenwes.*, 1969, 40, pp. 395–399 (in German).
17. Keller M., Dieckmann R. Defect Structure and Transport Properties of Manganese Oxides: (I) The Nonstoichiometry of Manganosite (Mn_{1–δ}O). *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1985, 89, pp. 883–93.
18. O'Neill H.S., Pownceby M.I. Thermodynamic Data From Redox Reactions at High Temperatures. II. The MnO–Mn₃O₄ Oxygen Buffer and Implications for the Thermodynamic Properties of MnO and Mn₂O₃. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1993, 114, pp. 315–20.
19. Wriedt H.A. The Fe–O (Iron–Oxygen) System. *J. Phase Equilibria*, 1991, vol. 12, no. 2, pp. 170–200.

20. Dieckmann R. Defects and Cation Diffusion in Magnetite (IV): Nonstoichiometry and Point Defect Structure of Magnetite ($\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$). *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1982, 86, pp. 112–118.
21. Darken L.S., Gurry R.W. The System iron–oxygen. 1. The wustite field and equilibria. *J. Amer. Soc.*, 1945, vol. 67, pp. 1398–1412.
22. Darken L.S., Gurry R.W. The System iron–oxygen. 2. Equilibrium and thermodynamics of liquid oxide and other phases. *J. Amer. Soc.*, 1946, vol. 68, pp. 798–816.
23. Vallet P., Raccach P. On the Studies of Thermodynamic Properties of Ferrous (in French). *Mem. Sci. Rev. Metall.*, 1965, vol. 62, pp. 1–29.
24. Лыкасов А.А., Карел К., Мень А.Н., Варшавский М.Т., Михайлов Г.Г. Физико-химические свойства вюститита и его растворов. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1987. 230 с. [Lykasov A.A., Karel K., Men' A.N., Varshavskij M.T., Mikhajlov G.G. *Fiziko-himicheskie svoystva vjustita i ego rastvorov* (Physicochemical Properties of Wustite and its Solutions). Sverdlovsk: UNC AN SSSR, 1987. 230 p.]
25. G. G. Charette, S. N. Flengas Thermodynamic Properties of the Oxides of Fe, Ni, Pb, Cu, and Mn, by EMF Measurements. *J. Electrochem. Soc.*, 1968, vol. 115, no. 8, pp. 796–804.

Леонович Борис Иванович – кандидат технических наук, доцент. E-mail: borivan@bk.ru

Трофимов Евгений Алексеевич – доктор химических наук, доцент кафедры общей металлургии, Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Златоусте. 456209, г. Златоуст, ул. Тургенева, 16. E-mail: tea7510@gmail.com

Дильдин Андрей Николаевич – кандидат технических наук, доцент кафедры общей металлургии, Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Златоусте. 456209, г. Златоуст, ул. Тургенева, 16. E-mail: andildin@mail.ru

Поступила в редакцию 2 декабря 2014 г.

Bulletin of the South Ural State University
Series “Chemistry”
2015, vol. 7, no. 1, pp. 30–37

THERMODYNAMIC ANALYSIS OF THE METAL – OXYGEN SYSTEMS

B.I. Leonovich, Zlatoust, Russian Federation, borivan@bk.ru

E.A. Trofimov, Zlatoust branch of the South Ural State University, Zlatoust, Russian Federation, tea7510@gmail.com

A.N. Dil'din, Zlatoust branch of the South Ural State University, Zlatoust, Russian Federation, tea7510@gmail.com

The method of thermodynamic modeling of systems involving phases of variable composition (solid metal and liquid solution, compounds with deviations from stoichiometry) is described. This method is demonstrated on the example of the metal - oxygen systems (Cr–O, Mn–O, Fe–O and Ni–O). The technique relies on the use of the sublattice model and the polynomial Redlich-Kister model. The approaches for thermodynamic description of liquid and solid oxygen solutions in a metal, as well as oxides of different composition and structural type (MeO , Me_3O_4 and Me_2O_3) are demonstrated. Expressions for the Gibbs energies of phases are presented. The phase diagrams of four systems, based on the described techniques, have been created, as well as the temperature dependences of the oxygen potential for the studied systems. The results of calculations are compared to experimental data. The provided information can be used in order to analyze the more complex systems, including those important in industry.

Keywords: phase diagram, thermodynamic modeling, the metal-oxygen systems, iron, chromium, manganese, nickel.

Received 2 December 2014

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМЫ «ХРОМ – НИКЕЛЬ – КИСЛОРОД»

Б.И. Леонович, Е.А. Трофимов, А.Н. Дильдин

Проведен термодинамический анализ системы Cr–Ni–O, включающей различные фазы переменного состава (твёрдые и жидкие растворы, оксидные соединения с отклонениями от стехиометрии). Методика опирается на использование подрешёточной модели и полиномиальной модели Редлиха–Кистера. Продемонстрированы подходы к термодинамическому описанию жидких и твердых растворов кислорода в металле, а также оксидов различного состава и структурного типа (MeO, Me₃O₄ и Me₂O₃). Представлены выражения для энергий Гиббса рассмотренных фаз. Опираясь на описанные методики, построена фазовая диаграмма исследованной системы для температуры 1873 К, а также концентрационные зависимости кислородного потенциала для металлического расплава данной системы. Результаты расчёта сопоставлены с экспериментальными данными.

Ключевые слова: фазовые диаграммы, термодинамическое моделирование, система «хром – никель – кислород».

Введение

Система «хром – никель – кислород» имеет практическое значение при производстве жаропрочных сплавов. Взаимодействие основных компонентов такого сплава (Cr, Ni) с растворённым кислородом приводит к образованию оксидных фаз различного состава и структурного типа (MeO, Me₃O₄ и Me₂O₃).

Методика исследования

При термодинамическом моделировании фазовых равновесий в металлических и оксидных сплавах используется формализм и математический аппарат подрешёточной модели, в которой конфигурация раствора определяется совокупностью двух или более подрешёток [1–5].

На рис. 1–3 представлены диаграммы фазового равновесия двухкомпонентных систем Cr–O, Ni–O и Cr–Ni. Для двух оксидных систем результаты расчёта графически сопоставлены с экспериментальными данными о равновесии жидких металлов с твёрдыми оксидами. Рис. 4–6 посвящены результатам моделирования фазовых равновесий в системе Cr–Ni–O. При расчёте областей устойчивости различных фаз были использованы термодинамические параметры, приведенные в таблице по данным [6–13].

Обсуждение результатов

Особенности подходов, использованных для моделирования фаз различных типов, необходимо рассмотреть подробнее.

Жидкие расплавы. Жидкая фаза в оксидных системах характеризуется интервалом несмешиваемости. Применительно к ионному расплаву Cr–Ni–O состав жидкости, содержащей катионы металла и анионы кислорода, может быть определен следующим образом: (Ni⁺², Cr⁺³)_p(O⁻², Va^{-q})_q, где Va означает гипотетическую вакансию с индуцированным зарядом *q*. Подстрочные индексы *p* и *q* определяют электронейтральность и зависят от состава расплава следующим образом:

$$q = \sum_i v_i y_{Me_i^{+v_i}} \quad (1)$$

$$p = 2y_{O^{-2}} + q \cdot y_{Va^{-q}} \quad (2)$$

В этих формулах y_i обозначает концентрацию компонента расплава в пределах своей подрешетки. Следующее уравнение показывает связь $y_{O^{-2}}$ с молярной долей кислорода

$$x_{O^{-2}} = \frac{q \cdot y_{O^{-2}}}{p + q(1 - y_{Va^{-q}})} \quad (3)$$

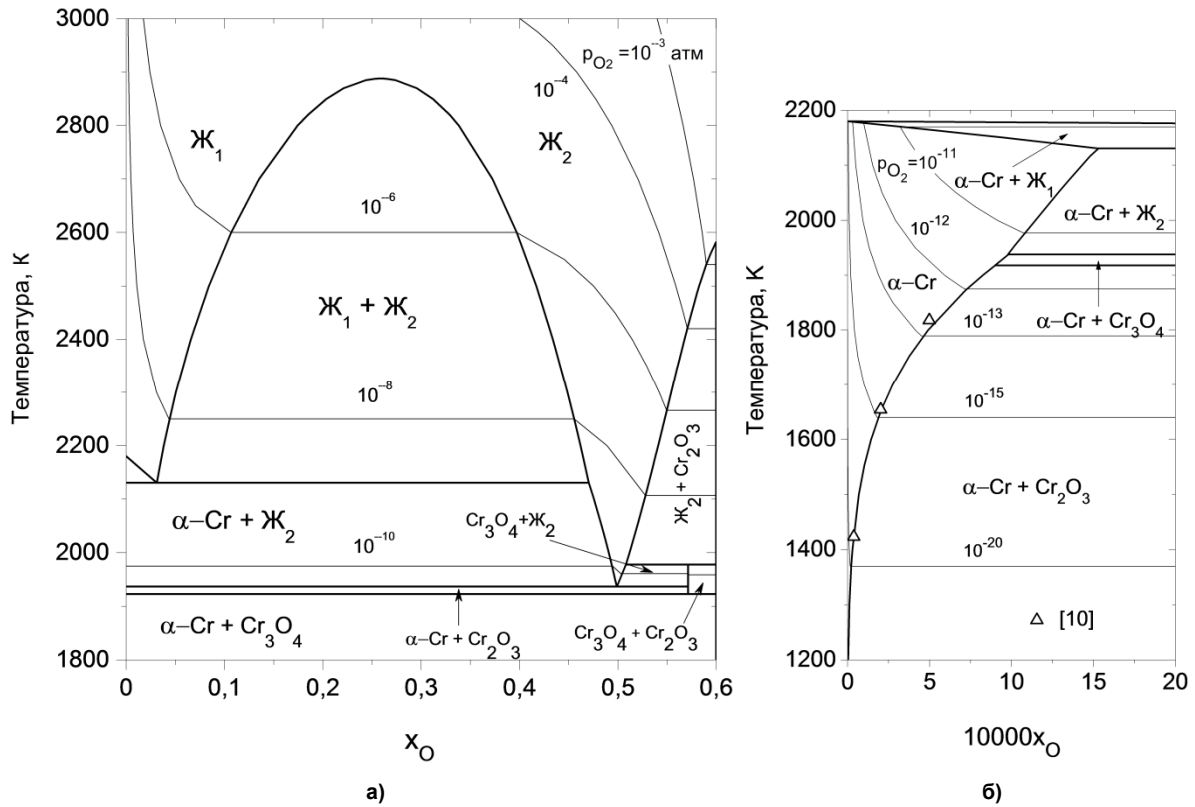


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы «хром – кислород» (а), а также сопоставление расчета и экспериментальных данных для двухфазного равновесия хром – оксид хрома (б)

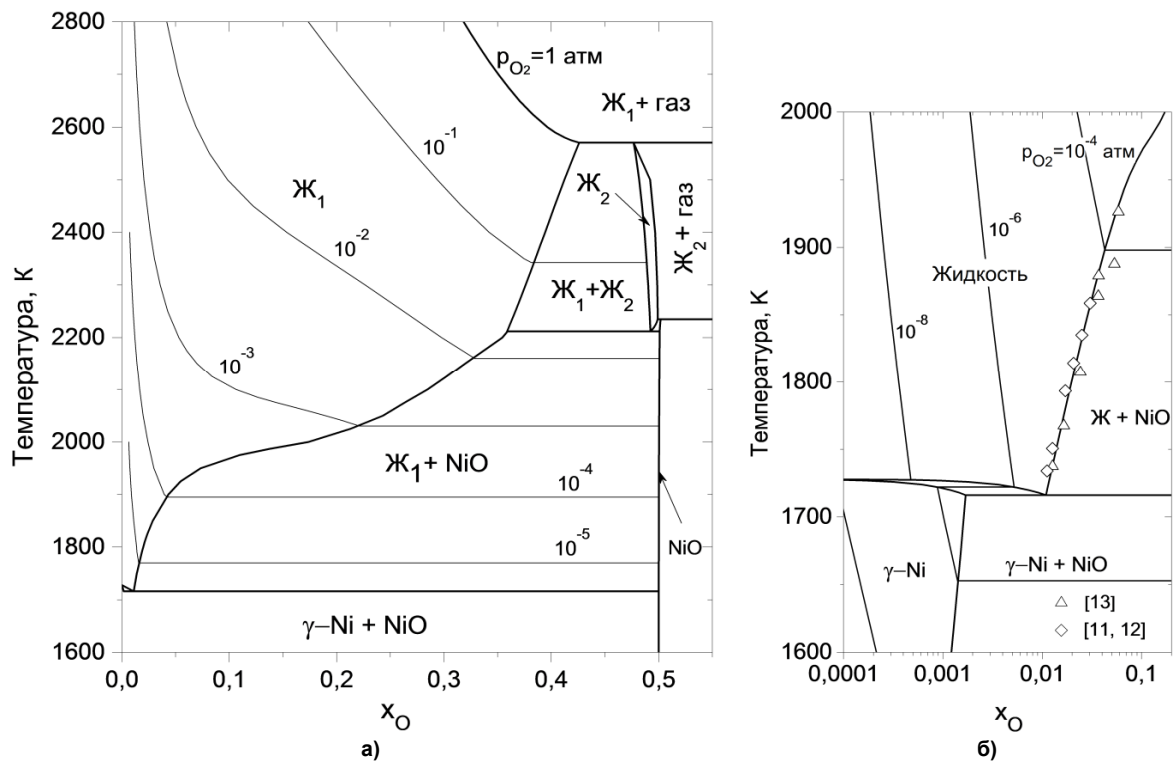


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы «никель – кислород» (а), а также сопоставление расчета и экспериментальных данных двухфазного равновесия расплав – оксид никеля (б)

Физическая химия

Параметры модели при расчете системы «хром – никель – кислород» (Дж/моль)

Фаза	Параметр	Примеч.
Газ (O ₂)	$G_{O_2}^{o(газ)} = -13137,5203 + 25,3200332T - 33,627603T \ln T - 0,0011959274T^2 + 1,35611111 \cdot 10^{-8}T^3 + 525809,556 / T$	T>1000 T<3300
Жидкая фаза (Ж)	$G_{Cr^{+3},O^{-2}}^{o(ж)} = 2G_{Cr:Va}^{o(ж)} + 1,5G_{O_2}^{o(газ)} - 1047074 + 260,777T - 3,97112T \ln T$	
	$G_{Ni^{+2},O^{-2}}^{o(ж)} = 2G_{Ni:Va}^{o(ж)} + G_{O_2}^{o(газ)} - 402345,6 + 176,606T - 4,35796T \ln T$	
	$G_{Cr:Va}^{o(ж)} = G_{Cr:V}^{o(оцк)} + 24339,955 - 11,420225T + 2,37615 \cdot 10^{-21}T^7$	T<2180
	$G_{Cr:Va}^{o(ж)} = -16459,984 + 335,616316T - 50T \ln T$	T>2180
	$G_{Ni:Va}^{o(ж)} = G_{Ni:Va}^{o(гцк)} + 16414,686 - 9,397T - 3,82318 \cdot 10^{-21}T^7$	T<1728
	$G_{Ni:Va}^{o(ж)} = G_{Ni:Va}^{o(гцк)} - 18290,88 + 10537T - 1,12754 \cdot 10^{31}T$	T>1728
	$L_{Cr^{+3},Ni^{+2},O^{-2}} = 60000 - 49,1T$	
	$L_{Cr^{+3},Ni^{+2}:Va} = 318 - 7,3318T + (16941 - 6,3696T)(y_{Cr^{+3}} - y_{Ni^{+2}})$	
	$L_{Cr^{+3},O^{-2}:Va} = 280000 - 99,3T - 146000(y_{O^{-2}} - y_{Va}) - 65000(y_{O^{-2}} - y_{Va})^2$	
	$L_{Ni^{+2},O^{-2}:Va} = 176711 - 50,23T + 22915(y_{O^{-2}} - y_{Va}) + 42080(y_{O^{-2}} - y_{Va})^2$	
$L_{Cr^{+3},Ni^{+2},O^{-2}:Va} = -340000 + 240000(y_{Cr^{+3}} - y_{Ni^{+2}})^2 + 240000(y_{O^{-2}} - y_{Va})^2$		
Тв. раствор – о.ц.к (α)	$G_{Cr:Va}^{o(оцк)} = -8856,94 + 157,48T - 26,908T \ln T + 0,00189435T^2 - 1,47721 \cdot 10^{-6}T^3 + 139250/T$	T<2180
	$G_{Cr:Va}^{o(оцк)} = -34869,344 + 344,18T - 50T \ln T - 2,88526 \cdot 10^{32}/T^9$	T>2180
	$G_{Ni:Va}^{o(оцк)} = G_{Ni:Va}^{o(гцк)} + 8715,084 - 3,556T$	
	$G_{Cr:O}^{o(оцк)} = G_{Cr:Va}^{o(оцк)} + 1,5G_{O_2}^{o(газ)} + 195T$	
	$G_{Ni:O}^{o(оцк)} = G_{Ni:Va}^{o(гцк)} + 1,5G_{N_2}^{o(газ)} + 195T$	
	$L_{Cr:O,Va} = -673435 + 27,86T$	
	$L_{Ni:O,Va} = -400000 + 50T$	
$L_{Cr,Ni:Va} = 17170 - 11,8199T + (34418 - 11,8199T)(y_{Cr^{+3}} - y_{Ni^{+2}})$		
Тв. раствор – г.ц.к. (γ)	$G_{Cr:O}^{o(гцк)} = G_{Cr:Va}^{o(гцк)} + 0,5G_{O_2}^{o(газ)} + 65T$	
	$G_{Ni:O}^{o(гцк)} = G_{Ni:Va}^{o(гцк)} + 0,5G_{O_2}^{o(газ)} + 65T$	
	$G_{Cr:Va}^{o(гцк)} = G_{Cr:Va}^{o(оцк)} + 7284 + 0,163T$	
	$G_{Ni:Va}^{o(гцк)} = -5179,159 + 117,854T - 22,096T \ln T - 0,0048407T^2$	T<1728
	$G_{Ni:Va}^{o(гцк)} = -27840,655 + 279,135T - 43,1T \ln T + 1,12754 \cdot 10^{31}/T^9$	T>1728
	$L_{Cr:O,Va} = -170000 + 20T$	
	$L_{Cr,Ni:Va} = 8030 - 12,8801T + (33080 - 16,0362T)(y_{Cr^{+3}} - y_{Ni^{+2}})$	

Окончание таблицы

NiO	$G_{Ni^{+2};O^{-2}}^0 = -256835,2 + 340,043T - 56,36068T \ln T +$ $+0,00254106T^2 - 8,11809 \cdot 10^{-7}T^3 + 1270 / T$	T>1000
	$G_{Ni^{+2};O^{-2}}^0 = -259131,4 + 337,305T - 55,75758T \ln T +$ $+0,00220246T^2 - 7,80093 \cdot 10^{-7}T^3$	T>1800
	$G_{Ni^{+3};O^{-2}}^0 = G_{Ni^{+2};O^{-2}}^0 + 132919,5 - 64,8855T$	
	$G_{Cr^{+3};O^{-2}}^0 = G_{Ni^{+2};O^{-2}}^0 - 140288,1 - 519,3911T + 57,1626T \ln T$	
	$G_{Va;O^{-2}}^0 = 0$	
	$L_{Cr^{+3},Ni^{+2};O^{-2}} = 61000 - 26T$	
Cr ₂ O ₃	$G_{Cr^{+2};Cr^{+3};O^{-2}}^0 = G_{Cr^{+3};Va;O^{-2}}^0 + 665910$	
	$G_{Cr^{+2};Cr^{+3};O^{-2}}^0 = G_{Cr^{+3};Va;O^{-2}}^0 - 232227,2 + 241,3793T$	
	$G_{Cr^{+2};Ni^{+2};O^{-2}}^0 = G_{Cr^{+3};Va;O^{-2}}^0 + 665910$	
	$G_{Cr^{+3};Ni^{+2};O^{-2}}^0 = G_{Cr^{+3};Va;O^{-2}}^0 + 28048,1 + 54,4T$	
	$G_{Cr^{+2};Va;O^{-2}}^0 = G_{Cr^{+3};Va;O^{-2}}^0$	
	$G_{Cr^{+3};Va;O^{-2}}^0 = -1166947,9 + 701,5624T - 115,5381T \ln T -$ $-0,00620492T^2 + 1,00698 \cdot 10^{-7}T^3 + 239949 / T$	
NiCr ₂ O ₄	$G_{Cr^{+3};Cr^{+3};O^{-2}}^0 = G_{Ni^{+2};Cr^{+3};O^{-2}}^0 + 71546$	
	$G_{Cr^{+3};Ni^{+2};O^{-2}}^0 = G_{Ni^{+2};Cr^{+3};O^{-2}}^0 + 71546$	
	$G_{Ni^{+2};Cr^{+3};O^{-2}}^0 = -1442728,78 + 1005,1T - 167,1508T \ln T -$ $-8,93284 \cdot 10^{-3}T^2 + 1052276 / T$	
	$G_{Ni^{+2};Ni^{+2};O^{-2}}^0 = G_{Ni^{+2};Cr^{+3};O^{-2}}^0$	

Молярная энергия Гиббса бинарной системы «металл – кислород» задается уравнением

$$G_m = \sum_i y_{Me_i^{+v_i}} y_{O^{-2}} G_{Me_i^{+v_i};O^{-2}}^0 +$$

$$+ pRT \sum_i y_{Me_i^{+v_i}} \ln(y_{Me_i^{+v_i}}) + qRT [y_{O^{-2}} \ln(y_{O^{-2}}) + y_{Va^{-q}} \ln(y_{Va^{-q}})] +$$

$$+ \sum_i y_{Me_i^{+v_i}} y_{O^{-2}} y_{Va^{-q}} L_{Me_i^{+v_i};O^{-2},Va^{-q}}, \quad (4)$$

где $G_{Me_i^{+v_i};O^{-2}}^0$ – энергия Гиббса образования $(2 + v_i)$ молей жидкого сплава; $G_{Me_i^{+v_i}}^0$ – энергия Гиббса образования v_i моль жидкого металла; $L_{i,j}$ – температурно-зависимые коэффициенты, значения которых выражаются полиномами Редлиха – Кистера:

$$L_{i,j} = L_{i,j}^0 + L_{i,j}^1 (y_i - y_j) + L_{i,j}^2 (y_i - y_j)^2 + \dots = \sum_n L_{i,j}^n (y_i - y_j)^n. \quad (5)$$

В приведенных уравнениях и далее в подстрочных индексах запятая разделяет компоненты в одной подрешетке, а двоеточие означает различные подрешетки.

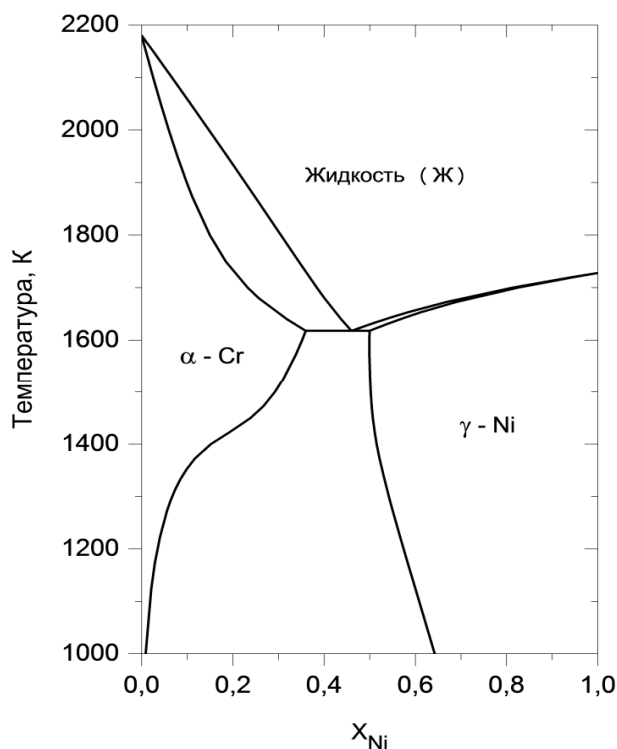


Рис. 3. Фазовая диаграмма системы «хром-никель»

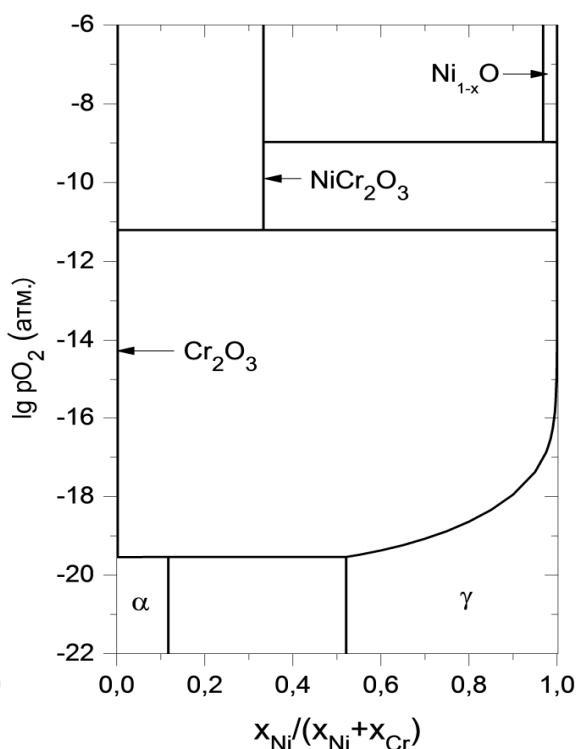


Рис. 4. Зависимость кислородного потенциала системы Cr–Ni–O от состава при T=1373 K

Парциальные молярные энергии Гиббса могут быть вычислены по уравнению:

$$\bar{G}_{A:B} = G_m + \frac{\partial G_m}{\partial y_A} + \frac{\partial G_m}{\partial y_B} - \sum_i y_i \left(\frac{\partial G_m}{\partial y_i} \right). \quad (6)$$

Области жидких расплавов, представленные на рис. 1–2, рассчитаны в предположении одного сорта катионов Cr^{+3} и Ni^{+2} . В жидких растворах хром–никель–кислород устойчивыми считали два валентных состояния катионов Cr^{+3} и Ni^{+2} . На рис. 2, б результаты расчета равновесия между жидким металлом и оксидом представлены в сопоставлении с экспериментальными данными [11–13].

Для металлургической практики интерес представляет растворимость кислорода в сложном жидком расплаве. Такой анализ для системы Ni–Cr–O представлен на рис. 5 в виде графических зависимостей равновесного парциального давления и содержания кислорода в расплаве от концентрации хрома при 1873 K. Результаты расчета сопоставлены с экспериментальными данными различных авторов, заимствованными из работы [7].

О.ц.к. и г.ц.к. – твердые растворы внедрения. Твердый раствор внедрения можно представить общей формулой $(\text{Me})_a(\text{O}, \text{Va})_c$. В случае г.ц.к. – фазы $a = c = 1$, для о.ц.к. – фазы $a = 1$ и $c = 3$. Образование такого раствора можно также представить смешением гипотетических соединений Cr_aO_c , Cr_aV_c , Ni_aO_c и Ni_aV_c . Для молярной энергии Гиббса такого «четырёхкомпонентного» раствора будем иметь:

$$G_m = y_{\text{Cr}}y_{\text{O}}G_{\text{Cr:O}}^0 + y_{\text{Cr}}y_{\text{Va}}G_{\text{Cr:Va}}^0 + y_{\text{Ni}}y_{\text{O}}G_{\text{Ni:O}}^0 + y_{\text{Ni}}y_{\text{Va}}G_{\text{Ni:Va}}^0 + aRT(y_{\text{Cr}} \ln y_{\text{Cr}} + y_{\text{Ni}} \ln y_{\text{Ni}}) + cRT(y_{\text{O}} \ln y_{\text{O}} + y_{\text{Va}} \ln y_{\text{Va}}) + G_m^{\text{изб.}}, \quad (7)$$

где

$$G_m^{\text{изб.}} = y_{\text{Cr}}y_{\text{Ni}}(y_{\text{O}}L_{\text{Cr,Ni:O}} + y_{\text{Va}}L_{\text{Cr,Ni:Va}}) + y_{\text{Va}}y_{\text{O}}(y_{\text{Cr}}L_{\text{Cr:Va,O}} + y_{\text{Ni}}L_{\text{Ni:Va,O}}). \quad (8)$$

Параметры L вычисляются по формуле (5), а состав твердого раствора определяется молярными долями веществ в каждой подрешетке.

Рассчитанные таким образом области термодинамической устойчивости твердых растворов в бинарных системах «металл – кислород» представлены на рис. 1, б и 2, б. Для системы Cr–O ре-

зультаты расчета равновесия между твердым металлом и оксидом сопоставлены с экспериментальными данными [10].

Представленные модели позволяют рассчитать изменение окислительного потенциала равновесных фаз в зависимости от состава и температуры. Данные расчета парциального давления кислорода при равновесии твердых растворов с оксидными фазами при температуре 1373 К показаны на рис. 3.

Монооксид никеля (NiO). В структуре монооксидов переменного состава кислород образует г.ц.к.-решетку, а ионы металла занимают октаэдрические позиции. В общем случае состав фазы может быть описан формулой $(Ni^{+2}, Ni^{+3}, Va)_1(O^{-2})_1$.

Аналитическое представление растворимости хрома в NiO изучено в работах [7, 9]. Отмечается, что внедрение хрома в подрешетку никеля сопровождается замещением иона Ni^{+3} и увеличением содержания вакансий по реакции:

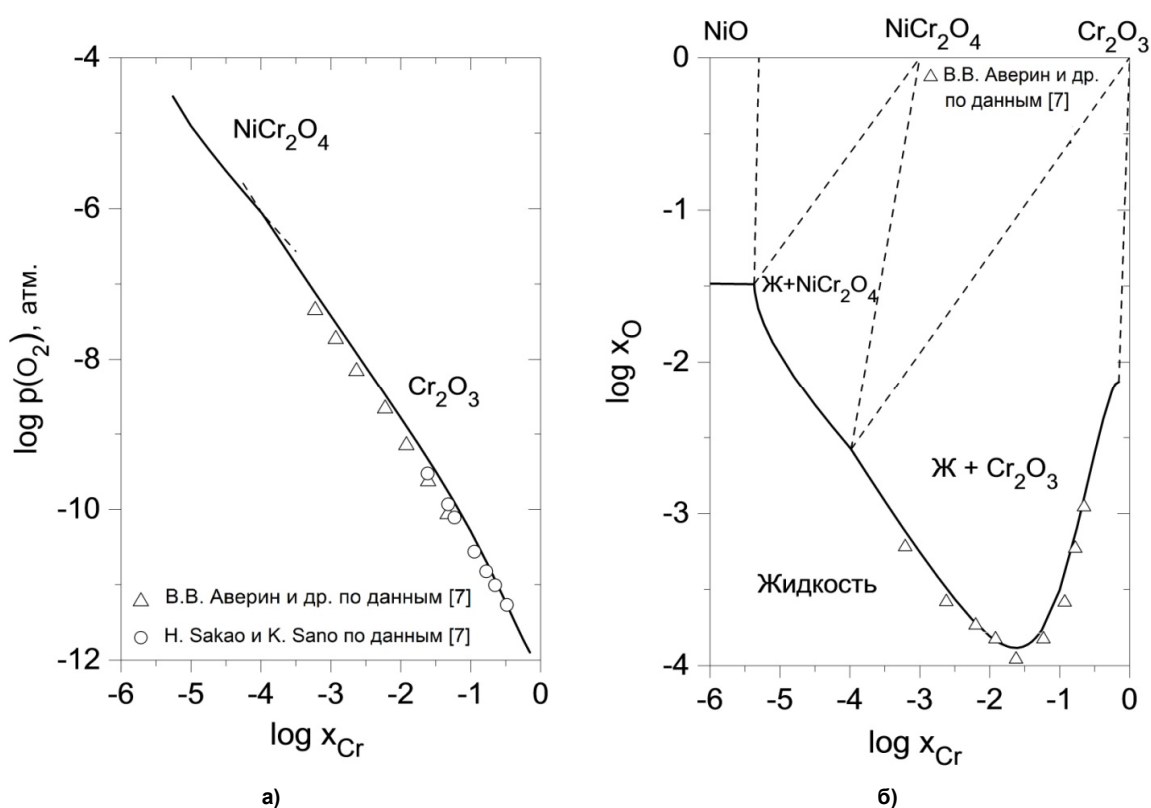


Рис. 5. Расчет и экспериментальные данные для кислородного потенциала (а) и концентрации кислорода (б) в жидком металле при 1873 К в зависимости от содержания в сплаве хрома

Тогда формула хромзамещенного оксида никеля будет иметь вид $(Ni^{+2}, Ni^{+3}, Cr^{+3}, Va)_1(O^{-2})_1$.

При описании нестехиометрического оксида никеля была использована модель комбинирования энергий, предложенная Хиллертом [1, 5]:

$$G_m = y_{Ni^{+2}} G_{Ni^{+2}:O^{-2}}^0 + y_{Ni^{+3}} G_{Ni^{+3}:O^{-2}}^0 + y_{Cr^{+3}} G_{Cr^{+3}:O^{-2}}^0 + y_{Va} G_{Va:O^{-2}}^0 + RT(y_{Ni^{+2}} \ln y_{Ni^{+2}} + y_{Ni^{+3}} \ln y_{Ni^{+3}} + y_{Cr^{+3}} \ln y_{Cr^{+3}} + y_{Va} \ln y_{Va}) + L_{Cr^{+3}, Ni^{+2}:O^{-2}}^0 \quad (9)$$

В приведенной модели максимальное значение $y_{Ni^{+2}} = 2/3$, так что модель для фазы монооксида может описать диапазон составов для x_o от 0,5 до 0,6.

Данные по растворимости хрома в NiO, представленные на рис. 4 и 6, рассчитаны по уравнению

$$\ln(x_{Cr}, \% \text{ мол.}) = -17,547 + 1,57 \cdot 10^{-9} T^3 - 1,0766 \cdot 10^{-5} T^2 + 0,025484 T. \quad (10)$$

Физическая химия

Оксид хрома (Cr_2O_3). Общее название – корунд. Структура оксида хрома моделируется тремя подрешетками $(\text{Cr}^{+2}, \text{Cr}^{+3})_2(\text{Cr}^{+3}, Va)_1(\text{O}^{-2})_3$. Состав $G_{\text{Cr}^{+3}:Va:\text{O}^{-2}}^0$ определяет величину G^0 чистого полупроцентного оксида.

Обозначив концентрации компонентов y' первой подрешетки и y'' – второй, уравнение для энергии Гиббса гомогенной фазы будет иметь вид:

$$G_m = y'_{\text{Cr}^{+2}} y''_{\text{Cr}^{+3}} G_{\text{Cr}^{+2}:\text{Cr}^{+3}:\text{O}^{-2}}^0 + y'_{\text{Cr}^{+3}} y''_{\text{Cr}^{+3}} G_{\text{Cr}^{+3}:\text{Cr}^{+3}:\text{O}^{-2}}^0 + y'_{\text{Cr}^{+2}} y''_{Va} G_{\text{Cr}^{+2}:Va:\text{O}^{-2}}^0 + y'_{\text{Cr}^{+3}} y''_{Va} G_{\text{Cr}^{+3}:Va:\text{O}^{-2}}^0 + 2RT(y'_{\text{Cr}^{+2}} \ln y'_{\text{Cr}^{+2}} + y'_{\text{Cr}^{+3}} \ln y'_{\text{Cr}^{+3}}) + RT(y''_{\text{Cr}^{+3}} \ln y''_{\text{Cr}^{+3}} + y''_{Va} \ln y''_{Va}). \quad (11)$$

Отметим, что растворимость никеля в оксиде хрома, также как и величина нестехиометрии Cr_2O_3 пренебрежимо малы.

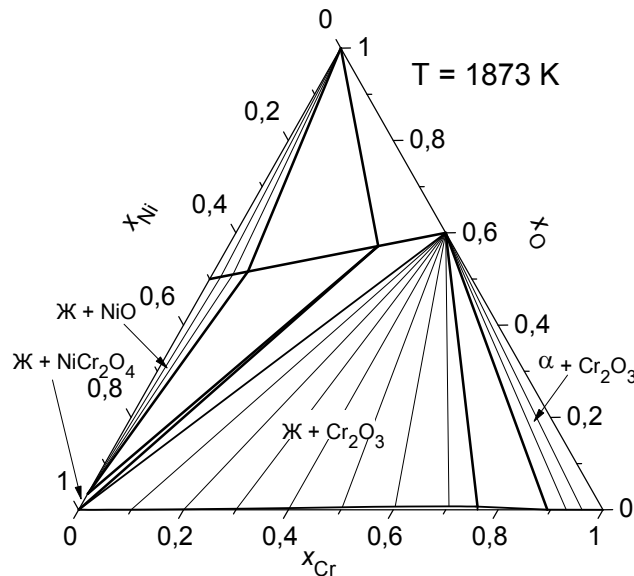


Рис. 6. Изотермическое сечение системы «хром – никель – кислород» при температуре 1873 К

Шпинель (NiCr_2O_4). Структура шпинели имеет ионы кислорода в г.ц.к. подрешетке с двухвалентными и трехвалентными металлическими ионами в октаэдрических и тетраэдрических позициях. Число мест в октаэдрической подрешетке равно числу мест кислорода, тогда как тетраэдрическая подрешетка имеет в два раза больше мест. В такой структуре шпинели может быть занято только половина октаэдрических мест и одна восьмая тетраэдрических мест. В нормальной шпинели трехвалентные ионы занимают октаэдрические позиции, а двухвалентные – тетраэдрические.

При низких температурах NiCr_2O_4 – обращенная шпинель с тетраэдрическими позициями, заполненными Cr^{+3} . При этом октаэдрические места заняты совместно ионами Cr^{+3} и Ni^{+2} . При повышении температуры обращенная шпинель трансформируется в нормальную шпинель. Таким образом, структура стехиометрической шпинели может быть представлена следующим образом: $(\text{Cr}^{+3}, \text{Ni}^{+2})_1(\text{Cr}^{+3}, \text{Ni}^{+2})_2(\text{O}^{-2})_4$.

Молярная энергия стехиометрической шпинели в зависимости от состава и температуры может быть описана уравнением

$$G_m = y_{\text{Ni}^{+2}}^t y_{\text{Ni}^{+2}}^o G_{\text{Ni}^{+2}:\text{Ni}^{+2}:\text{O}^{-2}}^0 + y_{\text{Ni}^{+2}}^t y_{\text{Cr}^{+3}}^o G_{\text{Ni}^{+2}:\text{Cr}^{+3}:\text{O}^{-2}}^0 + y_{\text{Cr}^{+3}}^t y_{\text{Ni}^{+2}}^o G_{\text{Cr}^{+3}:\text{Ni}^{+2}:\text{O}^{-2}}^0 + y_{\text{Ni}^{+2}}^t y_{\text{Cr}^{+3}}^o G_{\text{Cr}^{+3}:\text{Ni}^{+2}:\text{O}^{-2}}^0 + RT(y_{\text{Ni}^{+2}}^t \ln y_{\text{Ni}^{+2}}^t + y_{\text{Cr}^{+3}}^t \ln y_{\text{Cr}^{+3}}^t) + 2RT(y_{\text{Ni}^{+2}}^o \ln y_{\text{Ni}^{+2}}^o + y_{\text{Cr}^{+3}}^o \ln y_{\text{Cr}^{+3}}^o), \quad (12)$$

где надстрочные индексы t и o означают тетраэдрическую и октаэдрическую решетки соответственно.

Введем обозначения: $y_{Cr^{+3}}^t = x$, $y_{Ni^{+2}}^t = 1 - x$, $y_{Cr^{+3}}^o = 1 - 0,5x$, $y_{Ni^{+2}}^o = 0,5x$. Тогда выражение для энергии Гиббса будет иметь вид:

$$G_m = x(1 - 0,5x)G_{Ni^{+2};Ni^{+2};O^{-2}}^o + 0,5x^2G_{Ni^{+2};Cr^{+3};O^{-2}}^o + (1-x)(1-0,5x)G_{Cr^{+3};Ni^{+2};O^{-2}}^o + 0,5x(1-0,5x)G_{Cr^{+3};Cr^{+3};O^{-2}}^o + RT[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] + 2RT[(1-0,5x) \ln(1-0,5x) + 0,5x \ln 0,5x]. \quad (13)$$

Между ионами различной валентности имеет место обменная реакция. При равновесии следующее уравнение описывает упорядочение [7]:

$$0,5(G_{Ni^{+2};Ni^{+2};O^{-2}}^o - 2G_{Ni^{+2};Cr^{+3};O^{-2}}^o + 2G_{Cr^{+3};Cr^{+3};O^{-2}}^o) = RT \ln \left(\frac{y_{Cr^{+3}}^t y_{Ni^{+2}}^o}{y_{Ni^{+2}}^t \cdot y_{Cr^{+3}}^o} \right). \quad (14)$$

Весь комплекс равновесных фаз при температуре 1873 К следует из изотермического сечения диаграммы состояния системы Cr–Ni–O, представленного на рис. 6.

Заключение

На примере системы Cr–Ni–O описана методика термодинамического моделирования систем, включающих различные фазы переменного состава (металлические твёрдый и жидкий растворы, соединения с отклонениями от стехиометрии). Представлены выражения для энергий Гиббса рассмотренных фаз. Построены фазовые диаграммы, а также температурные зависимости кислородного потенциала для изученной системы. Результаты расчёта сопоставлены с литературными экспериментальными данными. Представленная информация может быть использована для анализа более сложных систем.

Работа осуществлена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 13-08-00545.

Литература/References

- Hillert M., Staffanson L.J. The Regular Solution Model for Stoichiometric Phases and Ionic Melts. *Acta Chemica Scandinavica*. 1970, vol. 24, no. 10, pp. 3618–3626.
- Sundman B., Agren J. A Regular Solution Model for Phases with Several Components and Sublattices, Suitable for Computer Applications. *J. Phys. Chem. Solids*. 1981, vol. 42, pp. 297–301.
- Hillert M., Jansson B., Sundman B., Agren J.A. Two-Sublattice Model for Molten Solutions with Different Tendency for Ionization. *Metallurgical Transactions A*. 1985, vol. 16A, no. 2, pp. 261–266.
- Sundman B. Modification of the Two-Sublattice Model for Liquids. *CALPHAD*. 1991, vol. 15, no. 2, pp. 109–119.
- Barry T.I., Dinsdale A.T., Gisby J.A., Hallstedt B., Hillert M., Jansson B., Sundman B., Taylor J.R. The Compound Energy Model for Ionic Solutions with Applications to Solid Oxides. *J. Phase Equilibria*. 1992, vol. 13, no. 5, pp. 459–475.
- Povoden E., Grundy A.N., Gauckler L.J. Thermodynamic Reassessment of the Cr–O System in the Framework of Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) Research. *J. Phase Equilibria and Diffusion*. 2006, vol. 27, no. 4, pp. 353–362.
- Taylor J.R., Dinsdale A.T. A Thermodynamic Assessment of the Ni–O, Cr–O and Cr–Ni–O Systems Using the Ionic Liquid and Compound Energy Models. *Z. Metallkunde*. 1990, bd. 81, h. 5, s. 335–345.
- Kjellqvist L., Selleby M., Sundman B. Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. 2008, no. 32, pp. 577–592.
- Toker N.Y., Darken L.S., Muan A. Equilibrium Phase Relations and Thermodynamics of the Cr–O System in the Temperature Range of 1500 °C to 1825 °C. *Metall. Trans. B*. 1991, 22(2), pp. 225–232.
- Caplan D., Fraser M.J., and Burr A.A. Ductile Chromium and Its Alloys. American Society of Metals, Washington, D. 1957, pp. 196–215.

11. Janke D. Electrolytic Deoxygenation of Cobalt, Nickel, Copper, and Silver Melts. *Z. Metallkunde*. 1978, vol. 69, no. 5, pp. 302–307.
12. Belov B.F., Novokhatskiy I.A., Lobanov Yu.A. Determination of the Solubility of Oxygen in Molten Iron, Cobalt and Nickel. *Russ. Metall.* 1967, no. 3, pp. 19–23.
13. Jacob K.T. Solubility and Activity of Oxygen in Liquid Nickel in Equilibrium with $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{NiO}(1+x)\text{Al}_2\text{O}_3$. *Metall. Trans. B*. 1986, vol. 17B, pp. 763–770.

Леонович Борис Иванович – кандидат технических наук, доцент. E-mail: borivan@bk.ru

Трофимов Евгений Алексеевич – доктор химических наук, доцент кафедры общей металлургии, Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Златоусте. 456209, г. Златоуст, ул. Тургенева, 16. E-mail: tea7510@gmail.com

Дильдин Андрей Николаевич – кандидат технических наук, доцент кафедры общей металлургии, Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Златоусте. 456209, г. Златоуст, ул. Тургенева, 16. E-mail: andildin@mail.ru

Поступила в редакцию 30 октября 2014 г.

Bulletin of the South Ural State University
Series "Chemistry"
2015, vol. 7, no. 1, pp. 38–46

THERMODYNAMIC ANALYSIS OF THE CHROMIUM – NICKEL – OXYGEN SYSTEM

B.I. Leonovich, Zlatoust, Russian Federation, borivan@bk.ru

E.A. Trofimov, Zlatoust branch of the South Ural State University, Zlatoust, Russian Federation, tea7510@gmail.com

A.N. Dil'din, Zlatoust branch of the South Ural State University, Zlatoust, Russian Federation, tea7510@gmail.com

Thermodynamic analysis of the Cr – Ni – O system has been carried out. The system includes various phases of variable composition (solid and liquid solutions, oxide compounds with deviations from stoichiometry). The technique relies on the use of the sublattice model and the polynomial Redlich – Kister model. The approaches for thermodynamic description of liquid and solid oxygen solutions in a metal, as well as oxides of different composition and structural type (MeO , Me_3O_4 and Me_2O_3) are demonstrated. Expressions for the Gibbs energies of phases are presented. The phase diagram of the system, based on the described techniques, has been created for 1873 K, as well as the temperature dependences of the oxygen potential for the system. The results of calculations are compared to experimental data.

Keywords: phase diagram, thermodynamic modeling, the chromium – nickel – oxygen system.

Received 30 October 2014

Краткие сообщения

FEATURES OF THERMAL DECOMPOSITION OF A NEW PRECURSOR FOR Mg–Zr MIXED OXIDE PREPARATION

I.V. Krivtsov, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, zapasoul@gmail.com

D.D. Kasatkina, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, daryushka90@mail.ru

V.V. Avdin, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, v.avdin@mail.ru

A new peroxy-method for Mg–Zr mixed oxide preparation has been applied. It has been established that this precursor after being heated up to 700 °C is in the form of poorly crystalline Mg–Zr oxide. Thermal and X-ray diffractational analyses have shown that the oxide phase is formed directly from amorphous peroxocomplex, avoiding formation of intermediate Mg(OH)₂ phase. The peroxocomplex-mediated route allows achieving high degree of molecular homogeneity in the mixed oxide and high distribution of the active sites due to its low crystallinity. The prepared material is a potential catalyst for aldol condensation reaction.

Keywords: ZrO₂, MgO, MgO/ZrO₂, mixed oxides, sol-gel, peroxocomplex, aldol condensation.

Introduction

Mixed zirconia-magnesia oxides are known for their unique properties and high activity as catalysts for aldol condensation reaction [1]. The presence of acid and basic sites, acid-base pairs and their distribution on the surface of the mixed oxides determine activity and selectivity of Mg–Zr catalysts in furfural aldol condensation and acetone self-condensation [2, 3]. Modification of the preparation technique is the tool for tuning material's surface properties. The main focus of the researchers dealing with synthesis of Mg–Zr mixed oxides was on the modification and control of their morphology and specific surface area, applying alkoxide-based sol-gel procedure [4] or ultra-dilution method [5] to reach their goal, or dispersing a catalyst precursor on the high surface area supports [3]. However, the other approach, that could enhance molecular homogeneity of the catalyst and suppress its crystallization, thus improving the distribution of the active sites, has not been considered yet. Here we report the thermal decomposition features of a new precursor for Mg–Zr mixed oxide synthesis based on zirconium peroxocomplex.

Experimental

Zirconium oxychloride (ZrOCl₂) solution was supplied by MEL Chemicals, magnesium sulfate heptahydrate (MgSO₄·7H₂O), hydrogen peroxide (H₂O₂) 30 wt% water solution and citric acid monohydrate were purchased from Aldrich, sodium hydroxide (NaOH) was obtained from Prolabo.

The conventional precipitation technique described by Aramendia [6] was applied to synthesize Mg–Zr gel. Initially 50 mL of the aqueous solutions of MgSO₄ (0.1 M) and ZrOCl₂ (0.1 M) were mixed and precipitated by the addition of NaOH (2 M) until pH value was 10.7. Then the precipitate was isolated by centrifugation at 3000 r.p.m. and washed 8 times with deionized water. After the washing step 2.1 g of citric acid monohydrate, dissolved in 10 mL of H₂O₂, was added to the precipitate. The obtained suspension was heated to 100 °C, while stirring. When the most part of the precipitate was dissolved the suspension was centrifuged at 3000 r.p.m. and the liquid phase was collected. Water was evaporated from the peroxocomplex and the solid phase was dried at 50 °C for 24 h.

XRD patterns were registered using Rigaku Ultima IV diffractometer with Cu K α source of radiation. X-ray thermodiffractational studies were carried out on the PAN analytical X'Pert Pro Philips diffractometer. The samples were dried at 400 °C prior to thermodiffractational experiment, then they were heated at the heating rate of 5 K/min in air and the XRD patterns were collected from 500 °C to 1000 °C with a step of 100 °C. Thermogravimetry (TG) and differential scanning calorimetry (DSC) data were

obtained by means of Netzsch STA 449F1 thermal analyzer in air atmosphere at the heating rate of 5 K/min.

Results and Discussion

The formation of water-soluble peroxocomplex was confirmed by the qualitative reaction with potassium iodide, which colored the solution into orange. Elemental analysis made by EDS technique showed that the intentional equimolar composition of Mg–Zr oxide had been reached.

The thermal decomposition of the peroxocomplex goes in several stages (Fig. 1a). In the low-temperature region one can observe the mass-loss accompanied by endothermic effect, which is likely to correspond to dehydration of the complex. The second stage of the mass-loss in the range of 400–500 °C is unambiguously the combustion of the organic part of the complex. The exothermic effects at 625–750 °C and 900–950 °C are assigned to the phase transitions in the mixed oxide system. In order to corroborate the suppositions made on the basis of thermal analysis the XRD and thermodiffractional studies have been carried out.

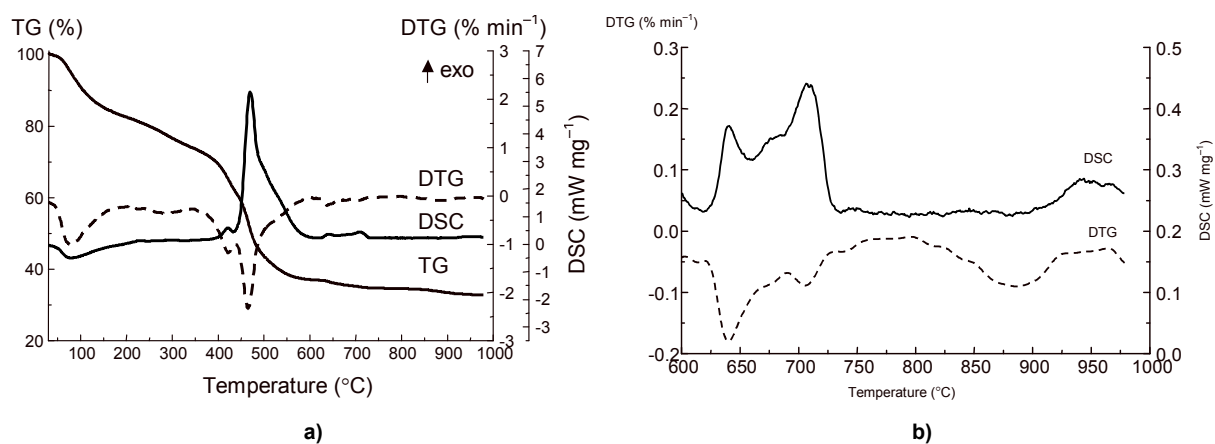


Fig. 1. Thermoanalytical curves of the peroxocomplex precursor (a), DSC and DTG curves in the range of 600–1000 °C (b)

The as-prepared complex is amorphous (Fig. 2a) and shows no presence of magnesium hydroxide or oxide phases. The broad reflection at $9\ 2\theta$ probably corresponds to the zirconium peroxocomplex, similar observation was reported by Ichinose *et. al* [7] for peroxotitanate hydrate.

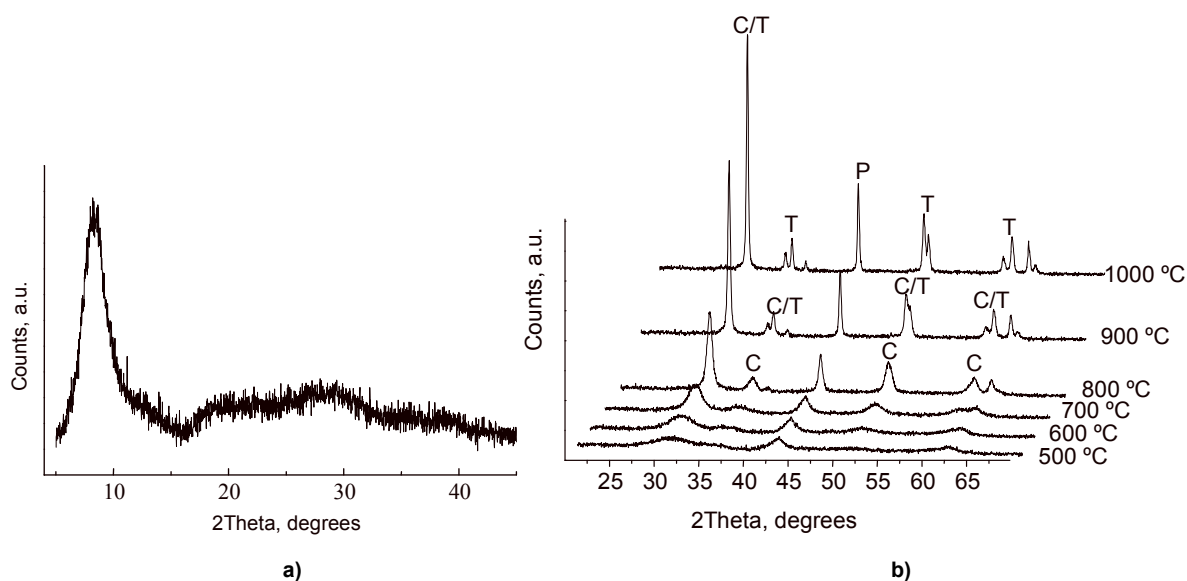


Fig. 2 XRD pattern of the amorphous complex (a) and thermodiffractional patterns of Zr-Mg mixed oxide (b)

From Fig. 2b it is seen that the material up to 700 °C is the mixture of poorly crystalline phases of MgO (ICDD PDF2 99-200-4113) and cubic magnesia-stabilized zirconia $Mg_xZr_{1-x}O_{2-x}$ (ICDD PDF2 00-080-0967 and 00-080-0964). Thus, the exothermic effect on the DSC curve (Fig. 1a) in the range of 400–600 °C could not be assigned to the phase transition in the mixed oxide, but only to the combustion of the organic residue. The doubled exothermic effect at 625–750 °C (Fig. 1b) is attributed to the coalescence of the small crystallites of magnesia-stabilized zirconia and magnesia into larger crystallites, that is obvious from the improved crystallinity (Fig. 2b). The last exothermic effect near 950 °C (Fig. 1b), according to thermodiffractional study, reflects the process of phase transition of magnesia-stabilized zirconia $Mg_xZr_{1-x}O_{2-x}$ phase into tetragonal zirconia (ICDD PDF2 00-081-1544) accompanied by separation of periclase.

Conclusion

The process of thermal decomposition of the new precursor for Zr–Mg mixed oxide synthesis shows that the formation of oxide phases goes directly from amorphous precursor. Up to 700 °C the sample contains the mixture of poorly crystalline phases of cubic magnesia-stabilized zirconia and periclase phases. The coalescence of the small crystallite near 700 °C accompanied by two exothermic effects leads to the formation of highly crystalline material. The cubic magnesia-stabilized zirconia phase starts decomposing at 900 °C, forming tetragonal ZrO_2 and cubic MgO. The hindered crystallization behavior of the mixed oxide prepared *via* proposed technique could be the feature of high importance for its application as a catalyst for aldol condensation reactions.

We are grateful for financial support of The Ministry of Education and Science of the Russian Federation (grant No 16.2674.2014/K).

References

1. Faba L., Diaz E., Ordonez S. Improvement of the Stability of Basic Mixed Oxides Used as Catalysts for Aldol Condensation of Bio-derived Compounds by Palladium Addition. *Biomass and Bioenergy*, 2013, vol. 56, pp. 592–599.
2. Faba L., Diaz E., Ordonez S. Aqueous-phase Furfural-acetone Aldol Condensation Over Basic Mixed Oxides. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, vol. 113, pp. 201–211.
3. Faba L., Diaz E., Ordonez S. Gas Phase Acetone Self-condensation Over Unsupported and Supported Mg–Zr Mixed-oxides Catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, vol. 142–143, pp. 387–395.
4. Sadaba I., Ojeda M., Mariscal R., Richards R., Lopez Frandos M. Preparation and Characterization of Mg–Zr Mixed Oxide Aerogels and Their Application as Aldol Condensation Catalysts. *A European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry*, 2012, vol. 13, pp. 3282–3292.
5. Gawande M.B., Rathi A.K., Branco P.S., Potewar T.M., Velhinho A., Nogueira I.D., Tolstogouзов A., Amjad A.G., Orlando M. N. D. Teodoro. Nano-MgO–ZrO₂ Mixed Metal Oxides: Characterization by SIMS and Application in the Reduction of Carbonyl Compounds and in Multicomponent Reactions. *RSC Advances*, 2013, vol. 3, pp. 3611–3617.
6. Aramendia M.A., Boráu V., Jiménez C., Marinas A., Marinas J.M., Navío J.A., Ruiz J.R., Urbano F.J. Synthesis and Textural-structural Characterization of Magnesia, Magnesia – titania and Magnesia – zirconia Catalysts. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2004, vol. 234, pp. 17–25.
7. Ichinose H., Terasaki M., Katsuki H. Synthesis of Peroxo-modified Anatase Sol from Peroxo Titanic Acid Solution. *Journal of Ceramic Society of Japan*, 1996, vol. 104, pp. 715–718.

Received 15 October 2014

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ НОВОГО ПРЕКУРСОРА СМЕШАННЫХ ОКСИДОВ Mg–Zr

И.В. Кривцов, Д.Д. Касаткина, В.В. Авдин

Применён новый пероксо-метод получения смешанных оксидов Mg–Zr. Установлено, что исследованный прекурсор при нагревании до 700 °С образует слабо-кристаллизованный оксид Mg–Zr. Методами термического анализа и рентгеновской дифракции показано, что оксидная фаза образуется непосредственно из аморфных пероксокомплексов без формирования промежуточной фазы Mg(OH)₂. Пероксо-комплексный путь позволяет достичь высокой степени молекулярной гомогенности в смешанных оксидах и высокого распределения активных центров за счёт низкой кристалличности материала. Полученные образцы являются потенциальными катализаторами для реакций альдольной конденсации.

Ключевые слова: ZrO₂, MgO, MgO/ZrO₂, смешанные оксиды, золь-гель, пероксокомплекс, альдольная конденсация.

Кривцов Игорь Владимирович – кандидат химических наук, инженер НОЦ «Нанотехнологии», Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: zapasoul@gmail.com.

Касаткина Дарья Дмитриевна – аспирант, химический факультет, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: daryushka90@mail.ru.

Авдин Вячеслав Викторович – доктор химических наук, профессор, декан химического факультета, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: avdinvv@susu.ru.

Поступила в редакцию 15 октября 2014 г.

ANALYSIS OF PRODUCTS FORMED IN HYDROTHERMAL PROCESSING OF YTTRIUM NITRATE AND YTTRIUM CHLORIDE

E.P. Yudina, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, yudinae@inbox.ru
A.V. Frolova, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, aleksandrai@bk.ru
I.V. Krivtsov, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, zapasoul@gmail.com
V.V. Avdin, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, v.avdin@mail.ru

The investigation of the effect of initial salt counter-ion on the result of hydrothermal processing of yttrium salts is presented. Powder X-ray diffraction analysis and scanning electron microscopy have been used to characterize the properties of the products. It has been established that 3–6 μm crystals of $\text{Y}_2(\text{OH})_{5.14}(\text{NO}_3)_{0.86} \cdot \text{H}_2\text{O}$ structure are formed from yttrium nitrate and 200–500 nm crystals of $\text{Y}_2(\text{OH})_{4.86}\text{Cl}_{1.14} \cdot 1.07\text{H}_2\text{O}$ structure are formed from yttrium chloride.

Keywords: hydrolysis of yttrium salts, hydrothermal synthesis, layered materials, X-ray diffraction analysis, scanning electron microscopy.

Introduction

The widespread use of yttrium compounds in the preparation of ceramics and catalysts for organic synthesis promotes the study of these compounds, as well as the search for new methods of synthesis. Yttrium hydroxide is often used as the basis for obtaining crystalline yttrium oxide, with the specified structure [1]. Yttrium hydroxide is practically impossible to form in its pure form from yttrium salts by hydrolysis due to the tendency for forming a layered structure [2]. Yttrium hydroxide nitrate or yttrium hydroxide chloride and other compounds are formed depending on which precursor has been used. In [3] yttrium hydroxide nitrate and yttrium oxyhydroxide nitrate have been synthesized by ultrasonic hydrothermal and hydrothermal methods. The resulting precipitate may include other ions such as carbonate ions in its structure [4].

Structures with various morphologies can be obtained by varying the conditions of hydrothermal synthesis [1]. In particular, nanotubes of various sizes [5], spheres, rods of various sizes, connected with each other at multifarious angles, as well as micro-ribbons which can fold to form tubes [6]. In [7] nanotubes with undetermined composition were obtained using yttrium chloride as a precursor at pH 9.5 and a temperature of 200 °C.

In [1] it has been found by X-ray diffraction analysis (XRD) that, depending on the hydrothermal synthesis conditions, several main types of compounds can be formed: $\text{Y}_2(\text{OH})_{5.14}(\text{NO}_3)_{0.86} \cdot \text{H}_2\text{O}$, hexagonal $\text{Y}(\text{OH})_3$ and monoclinic $\text{Y}_4\text{O}(\text{OH})_9(\text{NO}_3)$, in addition, a small amount of monoclinic $\text{Y}(\text{OH})_3$ in the form of flakes, together with $\text{Y}_4\text{O}(\text{OH})_9(\text{NO}_3)$ or hexagonal $\text{YO}(\text{OH})$ can be produced at relatively high temperatures and high pH values.

Review of the literature shows that the systematic analysis of regularities for hydrothermal treatment of yttrium salts has not been found. Earlier we investigated the hydrolysis of yttrium nitrate by the precipitation method [8]. In the present study the hydrothermal treatment of yttrium nitrate and chloride has been investigated for the same concentrations of salts and the hydrolytic agent, X-ray analysis and the study of the morphology by scanning electron microscopy have been carried out.

Experimental

For the synthesis of samples yttrium nitrate and yttrium chloride were used at 0.1 mol/L concentration, the hydrolytic agent was the aqueous solution of sodium hydroxide with 0.1 mol/L concentration. The synthesis was carried out at various pH values. The pH values of the sample synthesis (5, 7, 8) were located below pH of the yttrium hydroxide point of zero charge (9.2–9.3). The synthesis was carried out for 24 hours in a thermostat at 180 °C in an autoclave with self-regulating pressure, with the capacity of 40 mL, 50 % full. The samples were washed five times with distilled water (until counter-ions disappeared in the washings), then they were dried at 50 °C under vacuum to constant mass.

Краткие сообщения

X-ray diffraction patterns were recorded on the diffractometer Rigaku Ultima IV. The SEM-image was obtained with the use of the scanning electron microscope Jeol JSM-7001F.

Discussion

Fig. 1 shows typical diffraction patterns of the samples synthesized from solutions of chlorides and nitrates. The analysis of diffraction patterns shows that the "chloride" sample is substantially a crystalline phase with $Y_2(OH)_{4.86}Cl_{1.14} \cdot 1.07H_2O$ composition, while "nitrate" sample is $Y_2(OH)_{5.14}(NO_3)_{0.86} \cdot H_2O$. The most intense reflections in the range 10 degrees 2θ speak about large interplanar distance, typical for layered materials [2]. It is possible to suppose that the "chloride" and "nitrate" samples have the planar structure.

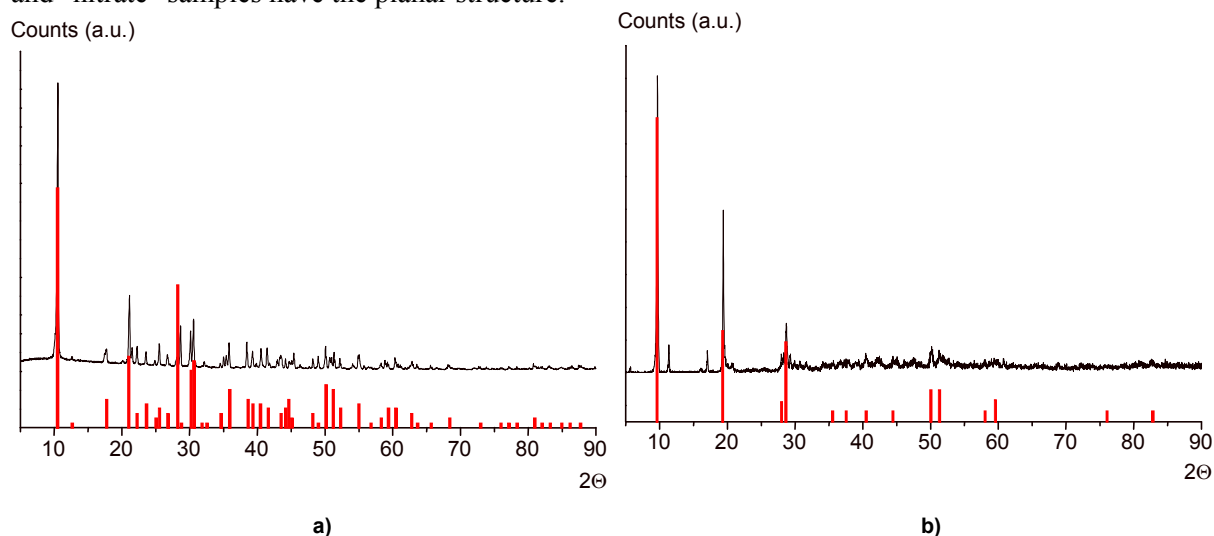


Fig. 1. XRD analysis of samples obtained from (a) yttrium chloride and (b) yttrium nitrate

Electron microscopy also shows significant differences in the morphology of the samples obtained from different precursors. Fig. 2 shows the SEM-images of "chloride" and "nitrate" precipitation. It can be seen that the crystals of the "chloride" sample are much smaller than of the "nitrate" one; and, moreover, they contain an admixture of objects whose morphology is different. The size of yttrium hydroxide nitrate crystal is 3–6 micrometers, and yttrium hydroxide chloride crystals are 200–500 nm in size.

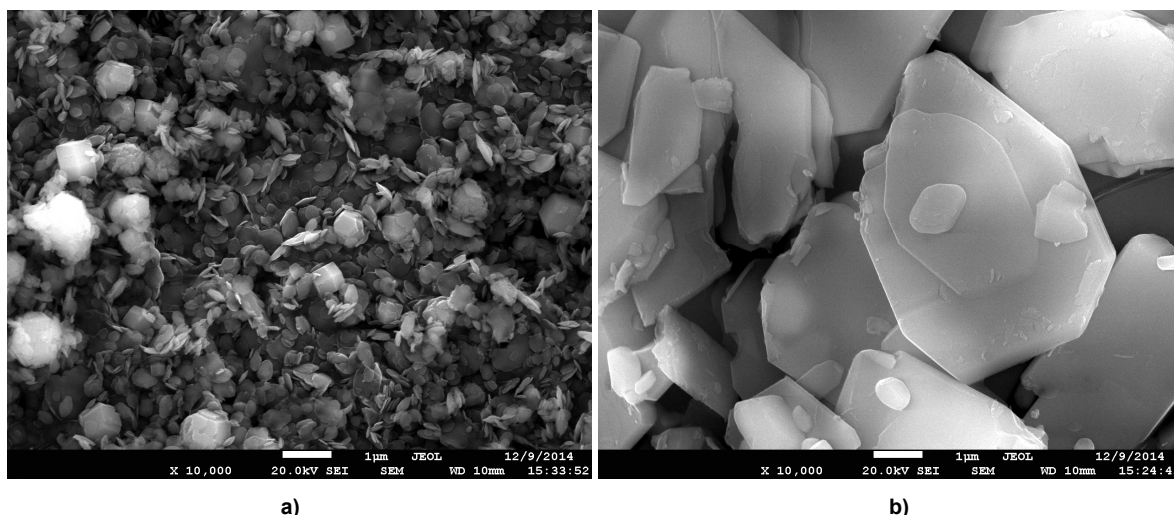


Fig. 2. SEM-images of samples obtained from (a) yttrium chloride and (b) yttrium nitrate

Conclusion

It has been found that the nature of the counter-ion of the original yttrium salt has a significant impact on the structure, morphology and general composition of the hydrothermal hydrolysis products. The formed objects are probably layered materials, which include counter-ions in the matrix structure, they

are not removed by washing with water. Hydrothermal synthesis is a promising method for obtaining nanoscale yttrium oxides.

We are grateful for financial support of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (grant No 16.2674.2014/K).

References

1. Nan Li, Kazumichi Yanagisawa. Controlling the Morphology of Yttrium Oxide Through Different Precursors Synthesized by Hydrothermal Method. *Journal of Solid State Chemistry*, 2008, no. 181, pp. 1738–1743.
2. Yuanzhou Xi, Robert J. D. Intercalation of Ethylene Glycol into Yttrium Hydroxide Layered Materials. *Inorg. Chem.*, 2010, no. 49, pp. 3888–3895.
3. Baranchikov A.E., Ivanov V.K., Dmitriev A.V., Tkachenko E.A., Fedorov P.P., Tret'yakov Yu.D., Osiko V.V. Chemical Transformations of Basic Yttrium Nitrates during Ultrasonic-Hydrothermal Treatment. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2006, vol. 51, no. 11, pp. 1689–1695.
4. Fenech J., Viazzi C., Bonino J-P., Ansart F., Barnabe A. Morphology and structure of YSZ powders: Comparison between xerogel and aerogel. *Ceramics International*, 2009, vol. 35, no. 8, pp. 3427–3433.
5. Shuyuan Zhanga, Xianming Liua, Yitai Qiana. Synthesis of Yttrium Hydroxide and Oxide Nanotubes. *Journal of Crystal Growth*, 2003, no. 259, pp. 208–214.
6. Wang S.J., Zhong S.L., Ou-Yang X.J., Hu N., Chen X.S., Wang S.P., Xu. Y(OH)₃ and Y₂O₃ with novel structures: Formation and mechanism. *Materials Science and Engineering B*, 2009, no. 162, pp. 200–204.
7. Nan Li, Kazumichi Yanagisawa. Yttrium Oxide Nanowires. *Nanowires Science and technology*, InTech, 2010. Available at <http://www.intechopen.com/books/nanowires-science-and-technology/yttrium-oxide-nanowires>, pp. 151-164.
8. Avdin V.V., Krivtsov I.V., Katsubo E.A., Mnyakina A.V. Formation of Lamellar Yttrium Oxide Hydroxides Synthesized by Alkaline Hydrolysis of Sodium Nitrate [Strukturoobrazovanie plastinchatih oksidratov ittriya poluchennih schelochnim gidrolizom nitrata natriya]. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*, 2012, vol. 10, no. 36 (295), pp. 52–55.

Received 23 December 2014

Bulletin of the South Ural State University
Series "Chemistry"
2015, vol. 7, no. 1, pp. 51–54

УДК 544.77+546.05

АНАЛИЗ ПРОДУКТОВ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ НИТРАТА И ХЛОРИДА ИТТРИЯ

Е.П. Юдина, А.В. Фролова, И.В. Кривцов, В.В. Авдин

В работе представлено исследование влияния природы противоиона исходной соли на результат гидротермальной обработки солей иттрия. Для изучения свойств полученных продуктов использовались сканирующая электронная микроскопия и порошковый рентгеноструктурный анализ. Установлено, что из нитрата иттрия образуются кристаллы размером 3–6 мкм с составом $Y_2(OH)_{5,14}(NO_3)_{0,86} \cdot H_2O$, а из хлорида иттрия – кристаллы размером 200–500 нм с составом $Y_2(OH)_{4,86}Cl_{1,14} \cdot 1,07H_2O$.

Краткие сообщения

Ключевые слова: гидролиз солей иттрия, гидротермальный синтез, слоистые материалы, рентгеноструктурный анализ, сканирующая электронная микроскопия.

Юдина Екатерина Петровна – кандидат химических наук, доцент, кафедра экологии и природопользования, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: yudinae@inbox.ru

Фролова Александра Владимировна – лаборант, кафедра экологии и природопользования, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: aleksandrai@bk.ru

Кривцов Игорь Владимирович – кандидат химических наук, научный сотрудник научно-образовательного центра «Нанотехнологии», Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: zapasoul@gmail.com

Авдин Вячеслав Викторович – доктор химических наук, профессор, декан химического факультета, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: v.avdin@mail.ru

Поступила в редакцию 23 декабря 2014 г.

СВЕДЕНИЯ ОБ ИЗДАНИИ

Серия основана в 2009 году.

Свидетельство о регистрации ПИ № ФС 77-57404 выдано 24 марта 2014 г. Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций.

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.

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

Статья предоставляется в электронной и печатной форме на русском или английском языках в формате редактора MS Word версии 2000 или 2003 (*.doc или *.rtf). В текст включают все рисунки и таблицы. Файл рукописи должен содержать: 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), сведения об авторах: фамилию, имя, отчество полностью, место работы полностью, должность, учёная степень и учёное звание (если есть), электронную почту всех авторов, текст рукописи. Структура статьи: **введение, экспериментальная часть или методика исследования, обсуждение результатов, заключение, список литературы**. Список литературы оформляется в порядке цитирования в соответствии с ГОСТ 7.1–2003, названия статей в периодических изданиях указывать обязательно. Для электронного ресурса указывается полный адрес источника, достаточный для поиска в интернете. **Рисунки** должны быть вставлены в файл документа MS Word. Фотографии должны иметь разрешение не менее 300 dpi и быть присланы в виде отдельных файлов, имя которых содержит фамилию первого автора и номер рисунка в статье. Электронная версия может быть передана на компакт-диске или по электронной почте. Печатная версия (с подписями **всех** соавторов), а также акт экспертизы о возможности опубликования, лицензионный договор, акт приёмки-передачи произведения, и анкету о согласии на обработку персональных данных – обычной почтой или лично.

Параметры документа: **поля:** зеркальные, верхнее и 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), абзацный отступ 0,7 см, **без** нумерации страниц. Рекомендуемый объём статьи (включая таблицы и рисунки) 5–10 страниц.

Адрес редакции: 454080, Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, Южно-Уральский государственный университет, Химический факультет, корпус 1а, Авдину В.В., e-mail: avdin@susu.ru; wik22@inbox.ru.

Полная версия правил подготовки рукописей находится на сайте журнала: <http://vestnik.susu.ac.ru/chemistry>.

Плата за публикацию не взимается.

Редакторы *А.Ю. Федерякин, А.Н. Ивашкина*

Компьютерная верстка *В.Г. Харитоновой*

Издательский центр Южно-Уральского государственного университета

Подписано в печать 26.01.2015. Формат 60×84 1/8. Печать цифровая.

Усл. печ. л. 6,51. Тираж 500 экз. Заказ 4/7.

Отпечатано в типографии Издательского центра ЮУрГУ.

454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.