

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

Редакционная коллегия серии:

д.х.н., проф. **Ким Д.Г.**

(*отв. редактор*);

д.х.н., проф. **Авдин В.В.**

(*зам. отв. редактора*);

к.х.н., доцент **Мосунова Т.В.**

(*отв. секретарь*);

д.х.н., проф., чл.-корр. РАН

Бамбуров В.Г.;

д.х.н., проф. **Голованов В.И.**;

д.х.н., проф. **Лыкасов А.А.**;

д.т.н., проф. **Михайлов Г.Г.**;

д.х.н., проф. **Рябухин А.Г.**

Серия основана в 2009 году.

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

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

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

Подписной индекс 29414 в объединенном каталоге «Пресса России».

Периодичность выхода – 4 номера в год.

СОДЕРЖАНИЕ

Органическая химия

ИЛЬИНЫХ Е.С., КИМ Д.Г. Исследование бромциклизации S-аллильных производных 3-меркапто-1,2,4-триазолов	4
РЫБАКОВА А.В., КИМ Д.Г., СЛЕПУХИН П.А., ЧАРУШИН В.Н. Синтез 3-аллилтио-5-оксо-1,2,4-триазин-6-карбоновой и 2-аллил-5-амино-1,2,4-триазин-6-карбоновой кислот	10

Аналитическая химия

ДАНИЛИНА Е.И., АБДУЛЗАЛИЛОВА Р.Р. Модификации кинетического метода определения тиоцианат-иона по реакции Ландольта метилоранжа с броматом калия	18
---	----

Физическая химия

ГОЙХЕНБЕРГ Ю.Н., МИХАЙЛОВ Г.Г., ГАЛИМОВ Д.М., КАРЕВА Н.Т. Исследование микроструктуры и фазового состава Челябинского метеорита	28
ТЮРИН А.Г., БИРЮКОВ А.И. Влияние анионов на коррозионно-электрохимическое поведение стали Ст3 в сульфатных средах. Сообщение 1. Термодинамика	36
ТЮРИН А.Г., БИРЮКОВ А.И. Влияние анионов на коррозионно-электрохимическое поведение стали Ст3 в сульфатных средах. Сообщение 2. Поляризационные измерения	45

Краткие сообщения

РЯБУХИН А.Г., ГРУБА О.Н. Энтальпия образования газообразных двухзарядных катионов щелочноземельных металлов	51
---	----

CONTENTS

Organic Chemistry

IL'INYKH E.S. KIM D.G. Study on bromocyclization of S-allyl derivatives of 3-mercapto-1,2,4-triazoles	4
RYBAKOVA A.V., KIM D.G., SLEPUKHIN P.A., CHARUSHIN V.N. Synthesis of 3-allylthio-5-oxo-1,2,4-triazine-6-carboxylic and 2-allyl-5-amino-1,2,4-triazine-6-carboxylic acids	10

Analytical Chemistry

DANILINA E.I., ABDULZALILOVA R.R. Modifications of the kinetic method of thiocyanate determination by landolt reaction of methyl orange with potassium bromated	18
---	----

Physical Chemistry

GOYKHENBERG Yu.N., MIKHAILOV G.G., GALIMOV D.M., KAREVA N.T. Investigation of structure and phase composition of the Chelyabinsk meteorite	28
TYURIN A.G., BIRUKOV A.I. Influence of anions on the corrosion-electrochemical behavior of steel St3 in sulphate media. Report 1. Thermodynamics	36
TYURIN A.G., BIRUKOV A.I. Influence of anions on the corrosion-electrochemical behavior of steel St3 in sulphate media. Report 2. Polarization measurements	45

Brief reports

RYABUKHIN A.G., GRUBA O.N. Formation enthalpy of doubly charged cations of alkaline-earth metals in gas phase	51
---	----

ИССЛЕДОВАНИЕ БРОМЦИКЛИЗАЦИИ S-АЛЛИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 3-МЕРКАПТО-1,2,4-ТРИАЗОЛОВ

Е.С. Ильиных, Д.Г. Ким

По данным ЯМР ^1H установлено, что бромирование S-аллильных производных 3-меркапто-1,2,4-триазолов сопровождается образованием продуктов бромциклизации (бромиды [1,3]тиазоло[3,2-*b*][1,2,4]триазолия и [1,2,4]триазоло[3,4-*b*][1,3]тиазиния) и продуктов присоединения брома по двойной связи аллильного фрагмента.

Ключевые слова: 3-аллилтио-4-метил-1,2,4-триазол, 3-аллилтио-5-метил-1,2,4-триазол, 3-аллилтио-5-трифторметил-1,2,4-триазол, бромциклизация, бромониевый и тишраниевый ионы, спектроскопия ЯМР ^1H .

Введение

Химия меркапто-1,2,4-триазолов и их конденсированных гетероциклических производных с мостиковым атомом азота является предметом устойчивого синтетического и биологического интереса. Данные объекты исследования дают широкую возможность для синтеза целого ряда новых гетерофункциональных гетероциклических соединений с различными полезными практическими свойствами. Так, для большого числа производных меркапто-1,2,4-триазолов зарегистрированы различные виды биологической активности (антибактериальная [1, 2], противовоспалительная [3, 4], противогрибковая [5, 6], противоопухолевая [7], другие виды активности). Кроме того, соединения данного ряда используются в качестве ингибиторов коррозии металлов и сплавов [8].

Вместе с тем, в литературе имеются единичные сведения об электрофильной гетероциклизации S-аллильных производных 4,5-дизамещенных меркапто-1,2,4-триазолов под действием брома [9, 10]. Ранее нами была исследована иодциклизация 3-аллилтио-4-метил-1,2,4-триазола (**1**) [11], 3-аллилтио-5-метил-1,2,4-триазола (**2a**) [12] и 3-аллилтио-5-трифторметил-1,2,4-триазола (**2b**) [13]. В настоящей работе нами с целью синтеза новых бромсодержащих представителей гетероциклических соединений на основе 3-меркапто-1,2,4-триазолов впервые изучено взаимодействие соединений **1** и **2a, b** с бромом.

Обсуждение результатов

Нами исследовано бромирование 3-аллилтио-4-метил-1,2,4-триазола **1** в CH_2Cl_2 при комнатной температуре и соотношении триазол 1:бром, равном 1:2 (метод А), и в системе HBr (40 %) (избыток) – H_2O_2 (3 %) (метод В) (схема 1).

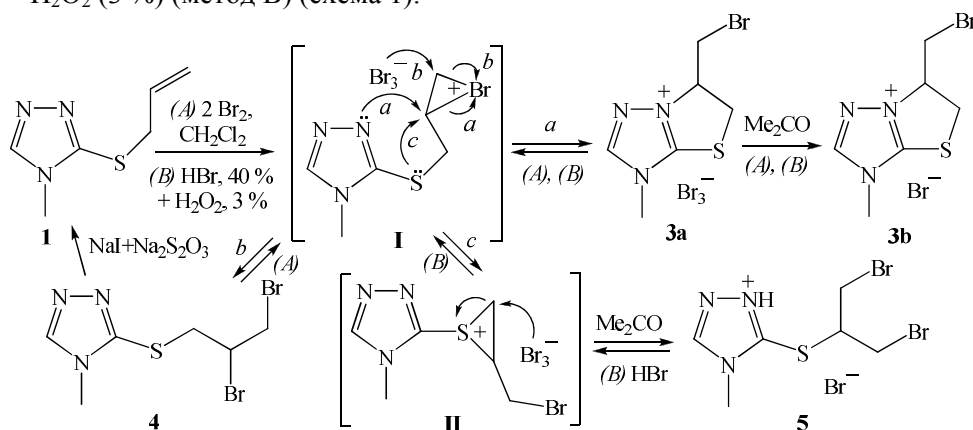


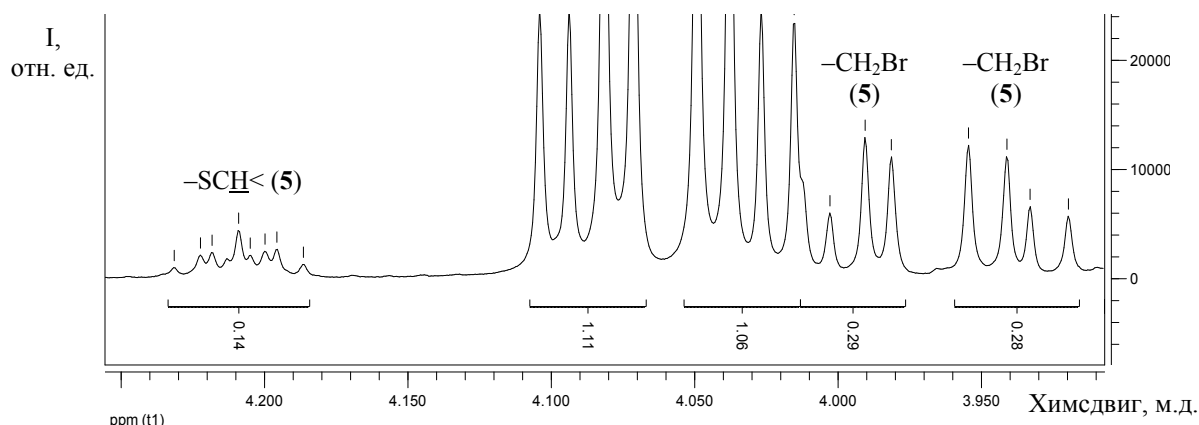
Схема 1. Бромирование 3-аллилтио-4-метил-1,2,4-триазола (**1**)

Установлено, что при проведении реакции по методу А образуется смесь двух соединений – продукта бромциклизации, трибромида 6-бромметил-3-метил-5,6-дигидро[1,3]тиазоло[3,2-*b*]-[1,2,4]триазолия (**3a**), и продукта присоединения брома по двойной связи аллильного фрагмента, 3-(2,3-дибромпропил)тио-4-метил-1,2,4-триазола (**4**).

При обработке смеси полученных соединений **3a** и **4** ацетоном удастся отделить продукт бромциклизации с выходом 37 % в виде бромида **3b**, который не растворяется в ацетоне и представляет собой порошок белого цвета. В отличие от бромида **3b**, продукт присоединения брома **4** хорошо растворяется в ацетоне, CHCl_3 и CH_2Cl_2 , а при действии NaI и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ легко разлагается до исходного аллилсульфида **1** (контроль методом ТСХ).

В спектре ЯМР ^1H бромида **3b**, кроме синглетов протонов $-\text{NCH}_3$ (δ 3,66 м.д.) и $\text{H}-2$ (δ 9,04 м.д.) триазольного кольца и мультиплета протона $-\text{NCH}_2-$ (δ 4,72 м.д.), имеется еще два набора сигналов, которые можно рассматривать как подспектры *ab*-типа спиновой ABMNX системы без проявления дальнего взаимодействия. Так, протоны каждой из групп $-\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}\text{Br}$ и $-\text{SCH}_\text{M}\text{H}_\text{N}-$ расщепляются в спектре на два дублета дублетов с характерным «эффектом крыши» при δ 4,03 м.д., δ 4,09 м.д. и δ 3,71 м.д., δ 3,78 м.д., соответственно.

Синтез бромида **3b** осуществлен также окислительной бромциклизацией соединения **1** по методу В, который заключается в получении брома реакцией избытка HBr (40 %) с H_2O_2 (3 %) непосредственно в реакционном сосуде и является более безопасным. Минорным продуктом в данной реакции, по данным ЯМР ^1H , является образующийся в виде гидробромида продукт присоединения брома, отличный от соединения **4** – бромид 5-[2-бром-1-(бромметил)этил]тио-4-метил-1,2,4-триазолия (**5**). Соотношение бромидов **3b** и **5** составляет 1.00:0.14.



Сигналы протонов $-\text{SCH}_2-$ и $-\text{CH}_2\text{Br}$ соединения **5** в спектре ЯМР ^1H

В спектре ЯМР ^1H (см. рисунок) мультиплет при δ 4,21 м.д. относится к протону $-\text{SCH}_2-$ соединения **5**, а при δ 3,94 м.д. и δ 3,99 м.д. расположены дублеты дублетов с удвоенной интегральной интенсивностью (всего четыре протона), соответствующие четырем протонам двух групп $-\text{CH}_2\text{Br}$. О существовании соединения **5** в солевой форме свидетельствует положение сигнала протона $\text{H}-3$ в области слабого экранирования (δ 9,26 м.д.).

Образование соединений **3–5** можно объяснить протеканием реакции через промежуточное образование бромониевого иона (**I**). Атака нуклеофильного атома азота на β -атом углерода иона **I** (путь *a*) сопровождается аннелированием пятичленного цикла и образованием бромида **3b**. Однако бромониевый ион **I**, по-видимому, способен претерпевать рециклизацию при атаке трибромид-аниона на γ -атом углерода (*анти*-присоединение) с образованием несимметричного продукта присоединения **4** (путь *b*) либо внутримолекулярную перегруппировку в тирианиевый ион (**II**), который далее легко превращается в продукт присоединения симметричного строения **5** (путь *c*). Внутримолекулярная перегруппировка бромониевого иона в тирианиевый ион впервые была исследована при бромировании метилаллилсульфида [14].

Бромирование соединения **1** исследовано нами также методом ЯМР ^1H -эксперимента: к его раствору в CDCl_3 был добавлен раствор полторакратного избытка брома в CDCl_3 , и через 5 мин был зарегистрирован ЯМР ^1H спектр реакционной смеси. По-видимому, соединение **1** сразу

вступает в реакцию с бромом, о чем свидетельствует отсутствие в спектре характерных сигналов алкенильных протонов.

Неожиданные результаты получены нами при исследовании бромирования аллилсульфидов **2a** (соотношение триазол **2a**:бром, равное 1:1, AcOH, 0–5 °C) и **2b** (соотношение триазол **2b**:бром, равное 1:1.5, CHCl₃, 0–5 °C) (схема 2). По данным ЯМР ¹H установлено, что соединения **2a** и **2b** реагируют с бромом в данных условиях с образованием смеси бромидов 6-бромметил-3-R-5,6-дигидро-1H-[1,3]тиазоло[2,3-с][1,2,4]триазолия (**6a, b**) и 6-бром-3-R-1,5,6,7-тетрагидро[1,2,4]-триазоло[3,4-*b*][1,3]тиазиния (**7a, b**).

Соотношение бромидов **6a** и **7a** составляет 1,00:0,60. В смеси продуктов бромциклизации соединения **2b** преобладает триазолтиазин **7b** (доля минорного бромида **6b** составляет менее 10 %). Использование метода окислительной бромциклизации в системе HBr (40 %) – H₂O₂ (3 %) в реакции соединения **2b** с бромом позволяет выделить в качестве главного продукта бромид **6b**.

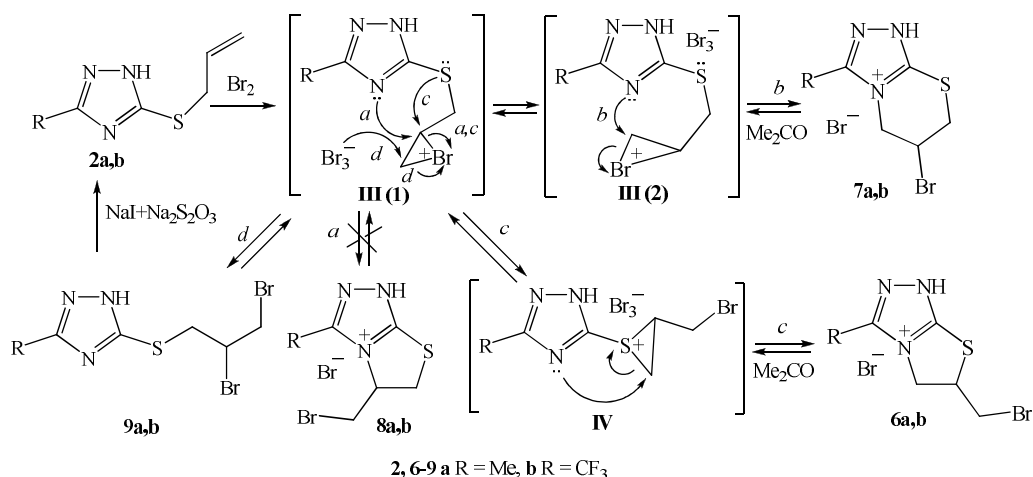


Схема 2. Бромирование 3-аллилтио-5-R-1,2,4-триазолов (**2a, b**)

Промежуточной структурой в реакциях бромциклизации соединений **2a** и **2b**, на наш взгляд, является бромониевый ион (III), в зависимости от конформации которого возможны два направления для атаки нуклеофильного центра (атома азота): если атака осуществляется на β-атом углерода иона III (путь *a*, конформация III(1)), то образуются пятичленные продукты бромциклизации **8a,b**, если же на γ-атом углерода (путь *b*, конформация III(2)), то происходит аннелирование тиазинового цикла и образование соединений **7a,b**.

Однако образование солей **8a, b** в исследуемых реакциях не наблюдается, что связано с тем, что бромониевый ион III, вероятно, может претерпевать определенные структурные изменения, в результате чего образуется тирианиевый ион (IV) (путь *c*), дальнейшая циклизация которого объясняет образование неожиданных продуктов **6a, b**. О внутримолекулярной перегруппировке бромониевого иона в тирианиевый ион впервые упоминается в работе [15], в которой проводилось исследование бромирования метилаллилсульфида.

Продукты бромциклизации **6a** и **7a** были получены нами ранее в реакции 4-аллил-5-метил-1,2,4-триазол-3-тиона с бромом [16]. Их спектр ЯМР ¹H практически полностью идентичен спектру бромидов **6b** и **7b** (см. таблицу).

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ¹H растворов веществ в ДМСО-*d*₆ записаны на спектрометре Bruker DRX-400 (400 МГц), внутренний стандарт ТМС.

Исходные 3-аллилтио-1,2,4-триазолы **1** и **2a,b** синтезированы по методикам, описанным в работах [11–13].

Общая методика бромирования соединений **1 и **2a, b**. Метод А.** К раствору 1 ммоль аллилсульфида (**1, 2a, b**) в 3 мл растворителя (дихлорметан, ледяная уксусная кислота или хлороформ) добавляют по каплям при температуре 20–25 °C или 0–5 °C раствор 1 ммоль, 1,5 ммоль или 2 ммоль брома в 3 мл растворителя (дихлорметан, ледяная уксусная кислота или хлороформ). Через 1–5 суток отгоняют растворитель, остаток обрабатывают ацетоном, отфильтровывают об-

разовавшийся осадок и промывают ацетоном. Выход 37 % (**3b**); 46 % (смесь **6a** и **7a**); 13 % (смесь **6b** и **7b**).

Метод В. К раствору 1 ммоль аллилсульфида (**1**, **2b**) в 5 мл 40 %-го водного раствора HBr добавляют несколько капель (до помутнения) 3 %-го раствора H₂O₂. Через 1–5 суток отгоняют растворитель, остаток последовательно обрабатывают ацетоном и CH₂Cl₂, отфильтровывают образовавшийся осадок. Выход 0,170 г (смесь **3b** и **5**); 10 % (смесь **6b** и **7b**).

Спектральные данные ЯМР ¹H синтезированных соединений приведены в таблице.

Спектральные данные ЯМР ¹H синтезированных соединений

Соединение	Спектр ЯМР ¹ H, δ, м.д. (J, Гц)
3b	3,66 (3H, с, 3-CH ₃); 3,71 (1H, д.д., ² J _{MN} = 14,15, ³ J _{MX} = 6,94, -SCH _M H _N -); 3,78 (1H, д.д., ² J _{MN} = 14,15, ³ J _{NX} = 6,22, -SCH _M H _N -); 4,03 (1H, д.д., ² J _{AB} = 11,21, ³ J _{AX} = 5,69, -CH _A H _B Br); 4,09 (1H, д.д., ² J _{AB} = 11,21, ³ J _{BX} = 5,12, -CH _A H _B Br); 4,72 (1H, м., - ⁺ NCH _X -); 9,04 (1H, с, H-2)
4	3,58 (3H, с, 4-CH ₃); 4,03 (2H, д.д., ² J = 10,99, ³ J = 4,89, -CH ₂ Br); 3,84 (2H, м., -SCH ₂ -); 4,77 (1H, м., -CHBr-); 8,56 (1H, с, H-5)
5	3,71 (3H, с, 4-CH ₃); 3,94 (2H, д.д., ² J = 10,73, ³ J = 6,70, -CH ₂ Br); 3,99 (2H, д.д., ² J = 10,71, ³ J = 4,57, -CH ₂ Br); 4,21 (1H, м., -SCH _X -); 9,26 (1H, с, H-3)
6a	2,61 (3H, с, 3-CH ₃); 3,98 (1H, д.д., ² J _{AB} = 10,12, ³ J _{AX} = 5,80, -CH _A H _B Br); 4,01 (1H, д.д., ² J _{AB} = 10,12, ³ J _{BX} = 8,00, -CH _A H _B Br); 4,46 (1H, д.д., ² J _{MN} = 12,20, ³ J _{MX} = 3,44, -NCH _M H _N -); 4,53 (1H, д.д., ² J _{MN} = 12,20, ³ J _{NX} = 7,35, -NCH _M H _N -); 5,08 (1H, м., -SCH _X -)
6b	3,99 (1H, д.д., ² J _{AB} = 10,23, ³ J _{AX} = 5,68, -CH _A H _B Br); 4,03 (1H, д.д., ² J _{AB} = 10,23, ³ J _{BX} = 7,13, -CH _A H _B Br); 4,32 (1H, д.д., ² J _{MN} = 11,70, ³ J _{MX} = 3,93, -NCH _M H _N -); 4,61 (1H, д.д., ² J _{MN} = 11,70, ³ J _{NX} = 7,84, -NCH _M H _N -); 5,11 (1H, м., -SCH _X -); 9,30 (1H, уш. с, NH)
7a	2,54 (3H, с, 3-CH ₃); 3,66 (1H, д.д., ² J _{AB} = 13,22, ³ J _{AX} = 7,67, -SCH _A H _B -); 3,84 (1H, д.д., ² J _{AB} = 13,22, ³ J _{BX} = 2,60, -SCH _A H _B -); 4,45 (1H, д.д. (в составе другого д.д.), -NCH _M H _N -); 4,67 (1H, д.д., ² J _{MN} = 13,62, ³ J _{NX} = 3,94, -NCH _M H _N -); 5,18 (1H, м., -CH _X Br-)
7b	3,60 (1H, д.д., ² J _{AB} = 13,24, ³ J _{AX} = 7,02, -SCH _A H _B -); 3,81 (1H, д.д., ² J _{AB} = 13,24, ³ J _{BX} = 2,39, -SCH _A H _B -); 4,47 (1H, д.д., ² J _{MN} = 13,47, ³ J _{MX} = 5,70, -NCH _M H _N -); 4,73 (1H, д.д., ² J _{MN} = 13,47, ³ J _{NX} = 3,58, -NCH _M H _N -); 5,21 (1H, м., -CH _X Br-); 9,50 (1H, уш. с, NH)
9a	2,36 (3H, с, 5-CH ₃); 4,05 (2H, д.д. (в составе других д.д.), -CH ₂ Br); 3,65 (2H, м., -SCH ₂ -); 4,70 (1H, м., -CHBr-)
9b	4,04 (2H, д.д. (в составе других сигналов), -CH ₂ Br); 3,86 (2H, м., -SCH ₂ -); 4,73 (1H, м., -CHBr-)

Заключение

Установлено, что 3-аллилтио-4-метил-1,2,4-триазол взаимодействует с бромом с образованием продукта бромциклизации, бромида 6-бромметил-3-метил-5,6-дигидро[1,3]тиазоло[3,2-*b*]-[1,2,4]триазолия, и продуктов присоединения брома по двойной связи аллильного фрагмента симметричного и несимметричного строения. Продуктами бромциклизации 3-аллилтио-5-метил-1,2,4-триазола и 3-аллилтио-5-трифторметил-1,2,4-триазола являются производные [1,3]тиазоло-[2,3-*c*][1,2,4]триазолия, образование которых обусловлено механизмом реакции (изомеризацией бромониевого иона в тирианиевый ион), и [1,2,4]триазоло[3,4-*b*][1,3]тиазиния. Предложен метод окислительной бромциклизации исследуемых S-аллильных производных в системе HBr–H₂O₂.

Литература

1. Synthesis of novel sulfonamide-1,2,4-triazoles, 1,3,4-thiadiazoles and 1,3,4-oxadiazoles, as potential antibacterial and antifungal agents. Biological evaluation and conformational analysis studies / P. Zoumpoulakis, Ch. Camoutsis, G. Pairas et al. // Bioorg. Med. Chem. – 2012. – Vol. 20. – No. 4. – P. 1569–1583.
2. Studies on the synthesis and antibacterial activity of 3,6-disubstituted 1,2,4-triazolo[3,4-*b*]-1,3,4-thiadiazoles / T. Plech, M. Wujec, U. Kosikowska et al. // Eur. J. Med. Chem. – 2013. – Vol. 60. – P. 128–134.
3. Karthikeyan, M.S. Synthesis, analgesic, anti-inflammatory and antimicrobial studies of 2,4-dichloro-5-fluorophenyl containing thiazolotriazoles / M.S. Karthikeyan // Eur. J. Med. Chem. – 2009. – Vol. 44. – No. 2. – P. 827–833.

4. Synthesis of Some New *S*-Alkylated 1,2,4-Triazoles, Their Mannich Bases and Their Biological Activities / M.M. Alam, S. Nazreen, S. Haider et al. // Arch. Pharm. Chem. Life Sci. – 2012. – Vol. 345. – No. 3. – P. 203–214.
5. Синтез производных 1*H*-1,2,4-триазола в условиях микроволнового облучения и их антигрибковая активность / В. Kahveci, М. Özil, Е. Menteşe, О. Bekircan, К. Buruk // Ж. орган. химии. – 2008. – Т. 44. – Вып. 12. – С. 1843–1846.
6. Synthesis, characterization and fungicidal activities of novel fluorinated 3,5-disubstituted-4*H*-1,2,4-triazol-4-amines / M. Chen, X.-F. Wang, S.-S. Wang et al. // J. Fluorine Chem. – 2012. – Vol. 135. – P. 323–329.
7. Синтез и противоопухолевая активность некоторых бензофурилзамещенных 1,2,4-триазолов / М.А. Калдрикан, Л.А. Григорян, Р.Г. Мелик-Оганджян, Ф.Г. Арсенян // Хим.-фарм. журнал. – 2009. – Vol. 43. – No. 5. – P. 11–13.
8. Saji, V.S. A Review on Recent Patents in Corrosion Inhibitors / V.S. Saji // Recent Patents on Corrosion Science. – 2010. – No. 2. – P. 6–12.
9. Цицика, М.М. Бром- и иодциклизация некоторых аллил-1,2,4-триазолинттионов-3 / М.М. Цицика, С.М. Хрипак, И.В. Смоланка // Укр. Хим. Журн. – 1976. – Т. 42. – № 8. – С. 841–842.
10. Усенко, Р.Н. Электрофильная гетероциклизация 4,5-дизамещенных 3-аллилтио-4*H*-1,2,4-триазолов при действии галогенов / Р.Н. Усенко, М.В. Сливка, В.Г. Лендел // Химия гетероцикл. соединений. – 2011. – No. 8. – С. 1248–1257.
11. Ильиных, Е.С. Иодциклизация *S*-аллильных производных 3-меркапто-4-метил-1,2,4-триазола / Е.С. Ильиных, Д.Г. Ким // Химия гетероцикл. соединений. – 2011. – No. 5. – P. 766–769.
12. Ильиных, Е.С. Исследование иодциклизации *S*-аллильных производных 3-меркапто-1,2,4-триазолов / Е.С. Ильиных, Д.Г. Ким // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2010. – Вып. 4. – № 31. – С. 18–23.
13. Synthesis of novel fluorine- and iodine-containing [1,2,4]triazolo[3,4-*b*]-[1,3]thiazines based 3-(alkenylthio)-5-(trifluoromethyl)-4*H*-1,2,4-triazole-3-thiols / E.S. Il'inykh, D.G. Kim, M.I. Kodess et al. // J. Fluorine Chem. – 2013. – Vol. 149. – P. 24–29.
14. Химия органических соединений серы. Общие вопросы / под ред. Л.И. Беленького. – М.: Химия, 1988. – С. 227–229.
15. Bland, J.M. An Intramolecular Bromonium to Thiiranium Ion Rearrangement / J.M. Bland, C.H. Stammer // J. Org. Chem. – 1983. – Vol. 48. – No. 23. – P. 4393–4394.
16. Ким, Д.Г. Новый пример дигидротиазин-тиазолиновой перегруппировки при бромировании 4-аллил-5-метил-1,2,4-триазол-3-тиона / Д.Г. Ким, Е.С. Ильиных // Химия гетероцикл. соединений. – 2011. – No. 4. – P. 631–632.

Ильиных Елена Сергеевна – заведующий учебной лабораторией, кафедра органической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: elena.ilinykh@mail.ru

Ким Дмитрий Гымнанович – доктор химических наук, профессор, кафедра органической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: kim_dg48@mail.ru

Bulletin of the South Ural State University
Series "Chemistry"
2013, vol. 5, no. 3, pp. 4–9

STUDY ON BROMOCYCLIZATION OF *S*-ALLYL DERIVATIVES OF 3-MERCAPTO-1,2,4-TRIAZOLES

E.S. Il'inykh, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, elena.ilinykh@mail.ru
D.G. Kim, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, kim_dg48@mail.ru

It has been found from ^1H NMR data that bromination of S-allyl derivatives of 3-mercapto-1,2,4-triazoles proceeds to give the bromocyclization products ([1,3]thiazolo[3,2-*b*][1,2,4]triazolium and [1,2,4]triazolo[3,4-*b*][1,3]thiazinium bromides) and the products of bromine addition to the double bond of alkenyl moiety.

Keywords: 3-allylthio-4-methyl-1,2,4-triazole, 3-allylthio-5-methyl-1,2,4-triazole, 3-allylthio-5-trifluoromethyl-1,2,4-triazole, bromocyclization, bromonium and thiiranium ions, ^1H NMR spectroscopy.

References

1. Zoumpoulakis P., Camoutsis Ch., Pairas G., Soković M., Glamočlija J., Potamitis C., Pitsas A. Synthesis of novel sulfonamide-1,2,4-triazoles, 1,3,4-thiadiazoles and 1,3,4-oxadiazoles, as potential antibacterial and antifungal agents. Biological evaluation and conformational analysis studies. *Bioorg. Med. Chem.*, 2012, vol. 20, no. 4, pp. 1569–1583.
2. Plech T., Wujec M., Kosikowska U., Malm A., Rajtar B., Polz-Dacewicz M. Studies on the synthesis and antibacterial activity of 3,6-disubstituted 1,2,4-triazolo[3,4-*b*]-1,3,4-thiadiazoles. *Eur. J. Med. Chem.*, 2013, vol. 60, pp. 128–134.
3. Karthikeyan M.S. Synthesis, analgesic, anti-inflammatory and antimicrobial studies of 2,4-dichloro-5-fluorophenyl containing thiazolotriazoles. *Eur. J. Med. Chem.*, 2009, vol. 44, no. 2, pp. 827–833.
4. Alam M.M., Nazreen S., Haider S., Shafi S., Yar M.S., Hamid H., Alam M.S. Synthesis of Some New S-Alkylated 1,2,4-Triazoles, Their Mannich Bases and Their Biological Activities. *Arch. Pharm. Chem. Life Sci.*, 2012, vol. 345, no. 3, pp. 203–214.
5. Kahveci B., Özil M., Menteşe E., Bekircan O., Buruk K. Microwave-assisted synthesis and antifungal activity of some new 1H-1,2,4-triazole derivatives. *Zhurn. Organ. Himii [Russian Journal of Organic Chemistry]*, 2008, vol. 44, no. 12, pp. 1816–1820.
6. Chen M., Wang X.-F., Wang S.-S., Feng Y.-X., Chen F., Yang C.-L. Synthesis, characterization and fungicidal activities of novel fluorinated 3,5-disubstituted-4H-1,2,4-triazol-4-amines. *J. Fluorine Chem.*, 2012, vol. 135, pp. 323–329.
7. Kaldrikyan M.A., Grigoryan L.A., Melik-Ogandzhanyan R.G., Arsenyan F.G. Synthesis and antitumor activity of some benzofuryl-substituted 1,2,4-triazoles. *Him.-farm. Zhurnal [Pharmaceutical Chemistry Journal]*, 2009, vol. 43, no. 5, pp. 242–244.
8. Saji V.S. A Review on Recent Patents in Corrosion Inhibitors, Recent Patents on Corrosion Science., 2010, no. 2, pp. 6–12.
9. Tsitsika M.M., Khripak S.M., Smolanka I.V. Bromo- and iodocyclization some allyl-1,2,4-triazolethiones-3. *Ukr. Him. Zhurn.*, 1976, vol. 42, no. 8, pp. 841–842.
10. Usenko R.N., Slivka M.V., Lendel V.G. Electrophilic heterocyclization of 4,5-disubstituted 3-allylthio-4H-1,2,4-triazoles by the action of halogens. *Chem. Heterocycl. Comp.*, 2011, vol. 47, no. 8, pp. 1029–1036.
11. Il'inykh E.S., Kim D.G. Iodocyclization of S-allyl derivatives of 3-mercapto-4-methyl-1,2,4-triazole. *Chem. Heterocycl. Compd.*, 2011, vol. 47, no. 5, pp. 636–638.
12. Il'inykh E.S., Kim D.G. Study on iodocyclization of S-allyl derivatives of 3-mercapto-1,2,4-triazoles. *Vestnik JuUrGU. Seriya "Himija" [Bulletin of the South Ural State University. Series «Chemistry»]*, 2010, vol. 4, no. 31, pp. 18–23.
13. Il'inykh E.S., Kim D.G., Kodess M.I., Matochkina E.G., Slepukhin P.A. Synthesis of novel fluorine- and iodine-containing [1,2,4]triazolo[3,4-*b*][1,3]thiazines based 3-(alkenylthio)-5-(trifluoromethyl)-4H-1,2,4-triazole-3-thiols. *J. Fluorine Chem.*, 2013, vol. 149, pp. 24–29.
14. *Himija organicheskikh soedinenii sery* [Chemistry of sulfur-containing organic compounds] / pod red. L.I. Belen'kovo. Moscow, Himija, 1988, pp. 227–229.
15. Bland J.M., Stammer C.H. An Intramolecular Bromonium to Thiiranium Ion Rearrangement. *J. Org. Chem.*, 1983, vol. 48, no. 23, pp. 4393–4394.
16. Kim D.G., Il'inykh E.S. New example of dihydrothiazine–thiazoline rearrangement in the bromination of 4-allyl-5-methyl-1,2,4-triazole-3-thione. *Chem. Heterocycl. Compd.*, 2011, vol. 47, no. 4, pp. 524–525.

СИНТЕЗ 3-АЛЛИЛТИО-5-ОКСО-1,2,4-ТРИАЗИН-6-КАРБОНОВОЙ И 2-АЛЛИЛ-5-АМИНО-1,2,4-ТРИАЗИН-6-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТ

А.В. Рыбакова, Д.Г. Ким, П.А. Слепухин, В.Н. Чарушин

При циклизации аллоксан-5-тиосемикарбазона под действием NaOH образуется смесь 3-меркапто-5-оксо-1,2,4-триазин-6-карбоновой кислоты и 3-оксо-5-амино-1,2,4-триазин-6-карбоновой кислоты, при взаимодействии которой с аллилбромидом в среде NaOH – H₂O – ДМСО образуется 2-аллил-5-амино-3-оксо-1,2,4-триазин-6-карбоновая кислота. Однореакторным синтезом получена 3-аллилтио-5-оксо-1,2,4-триазин-6-карбоновая кислота.

Ключевые слова: аллоксан-5-тиосемикарбазон, 3-меркапто-5-оксо-1,2,4-триазин-6-карбоновая кислота, 3-оксо-5-амино-1,2,4-триазин-6-карбоновая кислота, 3-аллилтио-5-оксо-1,2,4-триазин-6-карбоновая кислота, 2-аллил-5-амино-3-оксо-1,2,4-триазин-6-карбоновая кислота, однореакторный синтез.

Введение

Соединения 1,2,4-триазинового ряда уже давно представляют интерес для научных исследований. Множество соединений этого ряда широко применяются в качестве гербицидов (в частности, это триазины, содержащие азот и серу в боковой цепи), инсектицидов и фунгицидов, а также в противоопухолевой терапии. Многие из них являются фармацевтическими ингредиентами антибактериальных, антималярийных, противовоспалительных, противовирусных, антипсориазных, антигипертензивных, антиартритных и кокцидиостатических средств [1].

Тиосемикарбазоны изучаются особенно интенсивно с 50-х годов, так как многие из них обладают биологической активностью и используются в медицине. Например, монотиосемикарбазон N-метилизатина (метисазон) применяют для лечения вирусных заболеваний (в частности, герпеса), для профилактики оспы, он перспективен как противоопухолевый агент; многие тиосемикарбазоны используют для лечения туберкулеза. Металлические комплексы аллоксан-5-тиосемикарбазона обладают высокой бактерицидной активностью [2].

Тиосемикарбазоны легко циклизуются под действием оснований с образованием соответствующих 3-меркапто-1,2,4-триазинов [3]. В литературе [4] имеются данные, что при действии раствора NaOH на 5-тиосемикарбазон аллоксана (1) вместо 3-меркапто-5,6,7,8-тетрагидропиримидо[4,5-е]-[1,2,4]триазин-6,8-диона (2) образуется 3-меркапто-5-оксо-1,2,4-триазин-6-карбоновая кислота (3), свойства которой совершенно не изучены.

Целью настоящей работы является исследование взаимодействия соединения 3 и его аналогов с 3-бромпропеном.

Результаты и обсуждение

Синтез соединения 1 осуществлен взаимодействием аллоксана с тиосемикарбазидом или с его гидрохлоридом в водном растворе. При перекристаллизации соединения 1 из смеси ДМСО–H₂O нами получены монокристаллы. По результатам РСА, соединение кристаллизуется совместно с двумя молекулами ДМСО, которые разупорядочены по двум позициям (рис. 1). Длины связей и валентные углы в молекуле близки к опубликованным в работе [5] для несольватированного соединения 1. Так, в гетероциклическом фрагменте ярко выражено различие между C–N и C–S связями, обычно нивелированное в ароматических системах. При этом длины связей C(2)–C(3) и C(3)–C(4) гетероцикла составляют в среднем 1,47(1) Å, что типично для длин одинарных связей систем сопряжения, а не для ароматических связей. Молекула в целом плоская, конформация фиксирована внутримолекулярной водородной связью между атомом O(2) кетогруппы и NH-фрагментом гидразона (таблица). В кристаллической упаковке связанные межмолекулярными водородными связями (ММВС) димеры молекул упакованы в стопки, разделённые молекулами ДМСО, также вовлечёнными в систему ММВС. Образование димеров происходит посредством ММВС между аминогруппой гидразона и атомом O(1) кетогруппы, в то время как NH-группы

гетероцикла участвуют в формировании ММВС с молекулами растворителя (рис. 2). Параметры водородных связей представлены в таблице.

Включение в кристалл молекул ДМСО приводит к значительной перестройке системы ММВС по сравнению с несольватированным кристаллом. Обращает на себя внимание отсутствие классических восьмиатомных циклических ММВС, описанных ранее для несольватированной структуры [5]. Атом кислорода в *пара*-позиции к гидразонному фрагменту в формировании ММВС участия не принимает. Отсутствуют укороченные π -контакты, наблюдающиеся в исходной структуре.

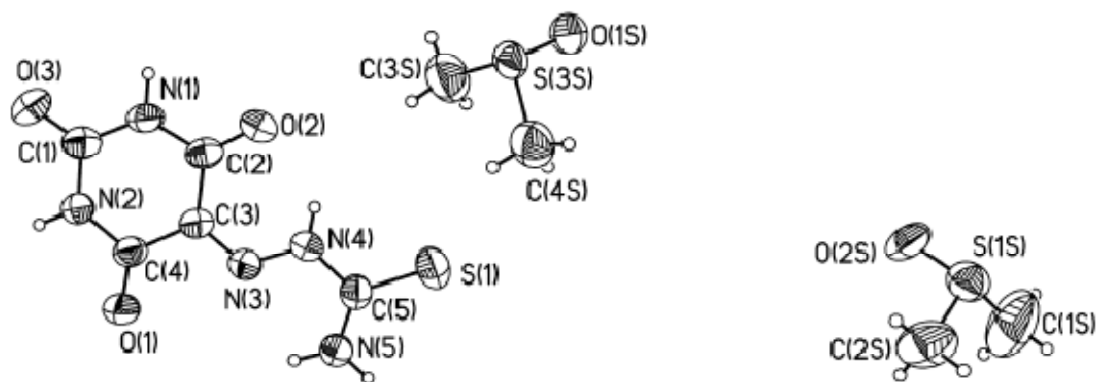


Рис. 1. Общий вид молекулы и принятая в структурном эксперименте нумерация атомов

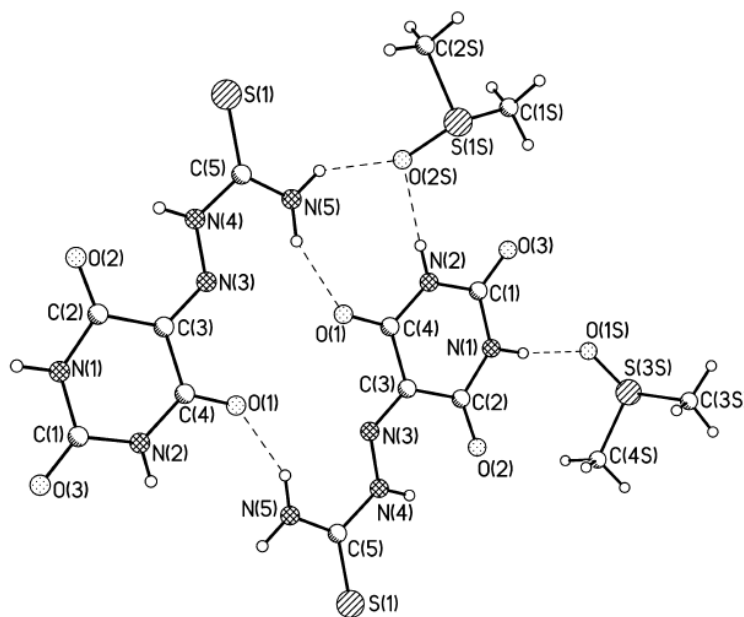


Рис. 2. Система ММВС в кристалле соединения 1

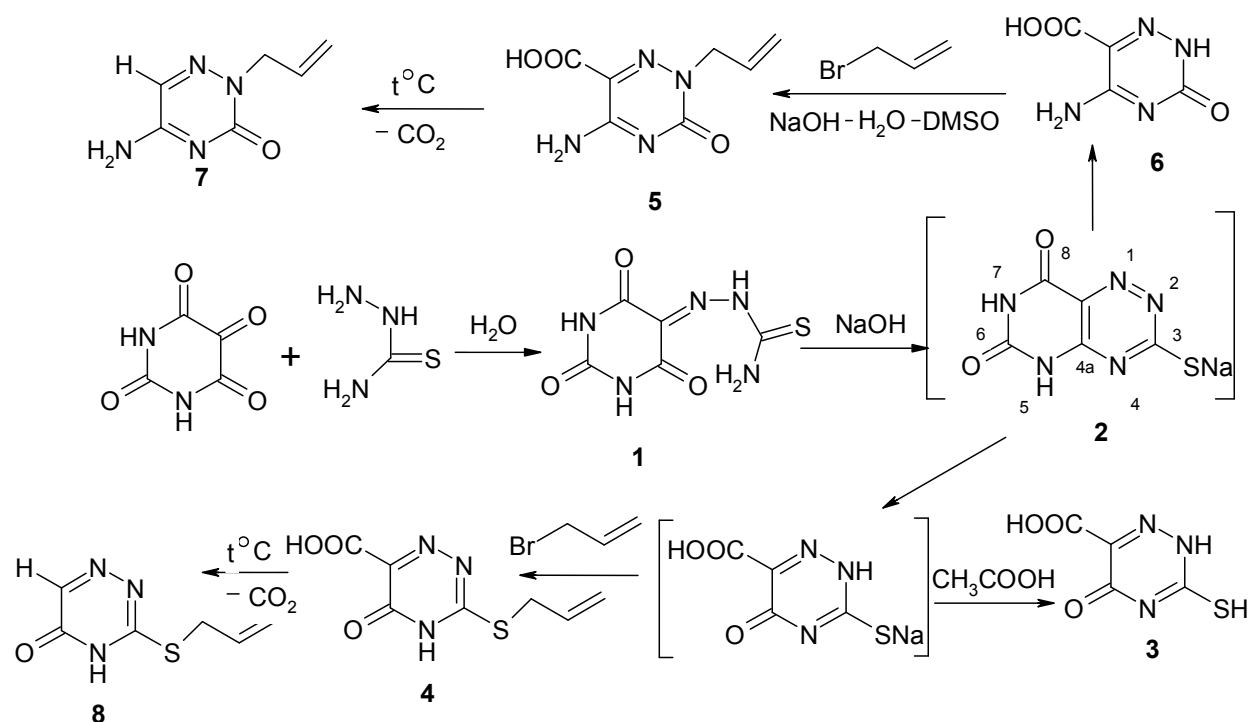
Водородные связи с $H \cdots A < r(A) + 2.000 \text{ \AA}$ и углом $DHA > 110^\circ$

D–H	d(D–H)	d(H..A)	<DHA	d(D..A)	A
N(4)–H(2)	0,840	2,004	135,12	2,666	O2
N(5)–H(4)	0,897	2,070	150,35	2,883	O1 $[-x, -y+1, -z]$
N(1)–H(1)	0,888	1,919	171,14	2,800	O1S $[x+1/2, -y+1/2, z-1/2]$
N(5)–H(3)	0,900	2,044	145,55	2,832	O2S $[x-1/2, -y+1/2, z-1/2]$
N(2)–H(6)	0,863	1,986	177,70	2,848	O2S $[-x+1/2, y+1/2, -z+1/2]$

Таким образом, как общая геометрия системы ММВС данного соединения в кристалле, так и центры формирования ММВС оказываются чувствительными к эффектам сольватации, что следует учитывать при создании расчётных структурных моделей взаимодействия данного соединения с ближним окружением, таким как активные центры белковых структур.

В работе [4] на основании элементного анализа авторы предполагают, что продуктом циклизации тиосемикарбазона **1** под действием NaOH при комнатной температуре в течение суток является 3-меркапто-5-оксо-1,2,4-триазин-6-карбоновая кислота (**3**) с выходом 50 %. По-видимому, промежуточным продуктом является соединение **2**, при гидролизе которого по связям 4а–5 и 7–8 образуется соединение **3**.

Мы повторили синтез соединения **3**, но реакцию проводили при кипячении в течение 3 часов и полученный продукт подвергли действию с аллилбромидом в системе NaOH–H₂O–ДМСО. Неожиданно для нас вместо 3-аллилтио-5-оксо-1,2,4-триазин-6-карбоновой кислоты (**4**) из реакционной смеси была выделена 2-аллил-5-амино-3-оксо-1,2,4-триазин-4-карбоновая кислота (**5**):



Образование соединения **5** можно объяснить следующим образом. При циклизации тиосемикарбазона **1** в указанных выше условиях образуется не только кислота **3**, но и 3-оксо-5-амино-1,2,4-триазин-6-карбоновая кислота (**6**), при аллилировании которой и образуется соединение **5**. В свою очередь, кислота **6** образуется при гидролизе промежуточного соединения **2** по связям 5–6 и 7–8, а также по связи C–S. Следует отметить, что разрыв связи 5–6 более выгоден, чем 4а–5, так как в последнем случае атом азота связан с ароматическим кольцом.

Структура соединения **5** подтверждается данными ПМР и хроматомасс-спектрометрии. В спектре ЯМР ^1H соединения **5** имеются сигналы протонов N-аллильной группы.

При исследовании соединения **5** методом хроматомасс-спектрометрии (ХМС, температура инжектора 250°C) происходит декарбоксилирование с образованием 2-аллил-5-амино-3-оксо-1,2,4-триазина (**7**), структуре которого соответствует пик молекулярного иона с $m/z=152$ (рис. 3а). Максимальным является пик с $m/z=95$, который соответствует отщеплению аллилокси-радикала. По-видимому, под действием электронного удара происходит обратимая перегруппировка соединения **5**, аллильная группа переходит с атома азота на атом кислорода. В масс-спектре соединения **5** имеются пики, соответствующие отщеплению $\text{M}-\text{CO}$ ($m/z=124$), $\text{M}-\text{NHCO}$ ($m/z=109$), $\text{M}-\text{CH}_3$ ($m/z=137$). Масс-спектр и схема фрагментации представлены на рис. 3.

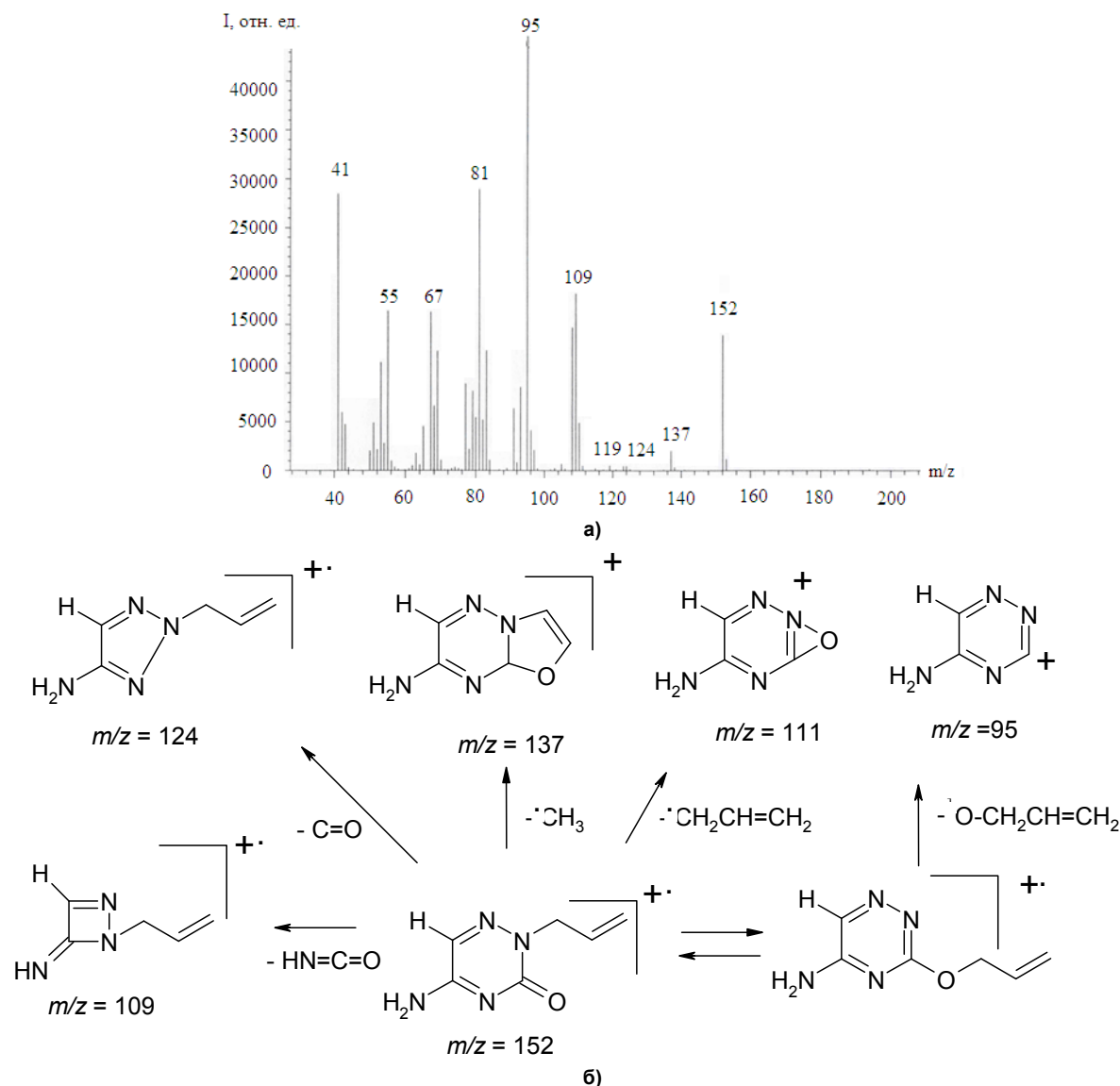


Рис. 3. Масс-спектр (а) и схема фрагментации (б) соединения 7

Нам удалось получить 3-аллилтио-5-оксо-1,2,4-триазин-6-карбоновую кислоту (4) в более мягких условиях, однореакторным синтезом из соединения 1. Сущность его в данном случае заключается в том, что тиосемикарбазон 1 растворяют в 2н NaOH и кипятят в течение 5 часов, а затем добавляют к полученному раствору бромистый аллил и бромид бензилтриэтиламмония в качестве межфазного катализатора и перемешивают при комнатной температуре. Соединение 4 выпадает при добавлении к реакционной смеси концентрированной уксусной кислоты до нейтральной среды.

В спектре ЯМР ^1H соединения 4 имеются протоны S-аллильной группы, а в ИК-спектре – интенсивные полосы поглощения карбонильной группы при 1613 см^{-1} и гидроксильной группы при 3104 см^{-1} .

При проведении масс-спектрометрии так же, как и с соединением 5, происходит декарбоксилирование соединения 4 и образуется катион-радикал 3-аллилтио-5-оксо-1,2,4-триазин (8). В масс-спектре его имеется пик молекулярного иона $m/z=169$ и характерный для S-аллильных соединений [6] максимальный по интенсивности пик $\text{M}-\text{CH}_3$ ($m/z=154$). Также в спектре наблюдаются пики, соответствующие отщеплению $\text{M}-\text{NHCO}$ ($m/z=126$), $\text{M}-\text{CO}-\text{HCN}$ ($m/z=114$). При отщеплении от молекулярного иона 2H-1,2-дiazетона-3 ($\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{O}$, $m/z=70$) образуется катион-радикал аллилтиоцианата ($\text{C}_4\text{H}_5\text{NS}$, $m/z=99$). Масс-спектр и схема фрагментации показаны на рис. 4.

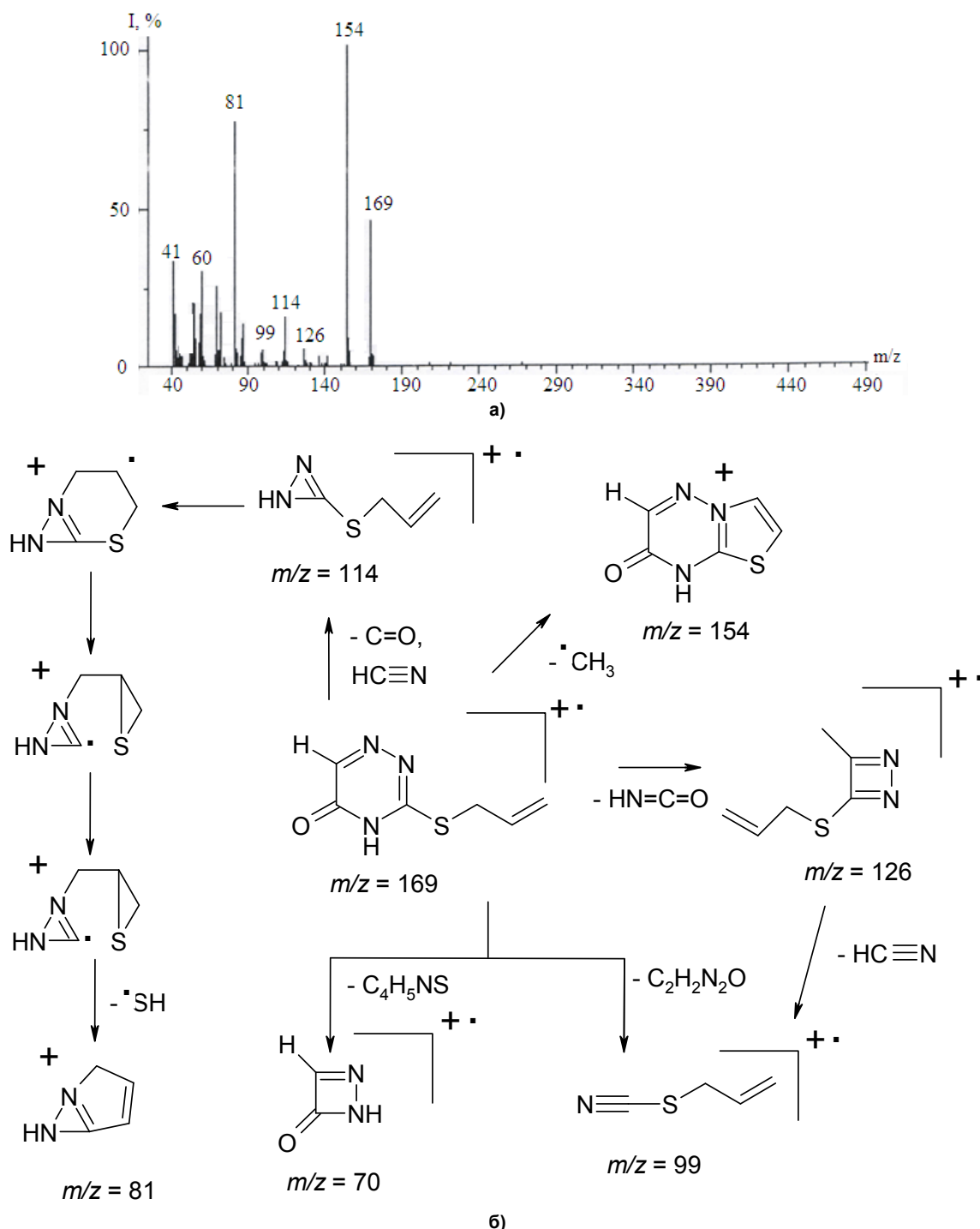


Рис. 4. Масс-спектр (а) и схема фрагментации (б) соединения 8

Заключение

Нами установлено, что при действии NaOH на аллоксан-5-тиосемикарбазон при нагревании образуется смесь 3-оксо-5-амино-1,2,4-триазин-6-карбоновой кислоты (6) и 3-меркапто-5-оксо-1,2,4-триазин-6-карбоновой кислоты (3). При взаимодействии смеси соединений 3 и 6 с аллилбромидом в среде NaOH–H₂O–ДМСО выделена 2-аллил-5-амино-3-оксо-1,2,4-триазин-4-карбоновая кислота (5). 3-Аллилтио-5-оксо-1,2,4-триазин-6-карбоновая кислота получена однореакторным синтезом из аллоксан-5-тиосемикарбазона, NaOH, бромистого аллила в присутствии межфазного катализатора (ТЭБАБ).

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H растворов веществ в ДМСО- d_6 получены на спектрометре Bruker DRX-400 (400 МГц), внутренний стандарт ТМС. ИК-спектры сняты на спектрофотометре Varian 800FT-IR Scimitar Series. Масс-спектры сняты на приборе ГХ/МС-ЭВМ фирмы HEWLETT PACKARD, газовый хроматограф HP-5890, серия II, масс-селективный детектор MSD-5972, станция контроля и обработки данных HP-G1034C, капиллярная колонка HP-5 MS 30 м 0,25 мм.

Рентгеноструктурное исследование выполнено по стандартной процедуре на дифрактометре Xcalibur 3, оборудованном CCD детектором ($\lambda\text{MoK}_\alpha=0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор, 295(2)K, ω -сканирование, размер шагов сканирования – 1° , время измерения фрейма – 20 с). Для анализа соединения использован обломок светло-жёлтого кристалла $0,45 \times 0,28 \times 0,18 \text{ мм}$. Поправка на поглощение не вводилась. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК по F^2 с использованием программного пакета SHELXTL97 [7] в анизотропном полноматричном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода C–H связей добавлены в геометрически рассчитанные положения и включены в уточнение в изотропном приближении с зависимыми тепловыми параметрами в модели «наездника», атомы водорода N–H групп уточнены независимо в изотропном приближении. По результатам PCA, кристалл моноклинный, пр.гр. $P2_1/n$, $a=5,2533(3) \text{ \AA}$, $b=28,1089(15) \text{ \AA}$, $c=11,3569(4) \text{ \AA}$, $\beta=94,091(4)^\circ$, $V=1672,74(14) \text{ \AA}^3$, $Z=4$ для брутто-формулы $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}_5\text{S}_3$, $d_{\text{calc}}=1,475 \text{ г/см}^3$, $\mu=0,471 \text{ мм}^{-1}$, $F(000)=736$. На углах сканирования $2,90 < \theta < 26,37^\circ$ собрано 6529 отражений, из них 3325 независимых ($R_{\text{int}}=0,0297$), 1555 с $I > 2\sigma(I)$, комплектность для $\theta=26,37^\circ$ – 96,8 %. Окончательные параметры уточнения: $R_1=0,0385$, $wR_2=0,0604$ (для отражений с $I > 2\sigma(I)$), $R_1=0,1032$, $wR_2=0,0662$ (для всех отражений) при факторе добротности $S=0,999$. $\Delta\rho_{\text{e}}(\text{min/max})=0,208/-0,176 \text{ \AA}^{-3}$.

Полный набор кристаллографических данных депонирован в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 945454) и доступен по адресу www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html (or from the CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: +44 1223 336033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Аллоксан-5-тиосемикарбазон (2). К раствору 2,937 г (0,021 моль) аллоксана в 2 мл воды добавляют 2,68 г (0,021 моль) тиосемикарбазида и нагревают до растворения. После охлаждения отфильтровывают ярко-оранжевый осадок, промывают водой и сушат. Выход 84 %, $T_{\text{пл}} > 300^\circ\text{C}$.

3-Аллилтио-5-оксо-1,2,4-триазин-6-карбоновая кислота (4). Раствор 1,026 г (4,8 ммоль) тиосемикарбазона **2** в 10,5 мл 2н NaOH кипятят в течение 5 часов. Полученный желтый раствор фильтруют и к фильтрату добавляют 0,041 мл (4,8 ммоль) бромистого аллила и 50 мг триэтилбензиламмоний бромида (ТЭБАБ) и перемешивают в течение 3 часов. Полученный раствор нейтрализуют уксусной кислотой и отфильтровывают образующийся осадок. Выход 30 %, $T_{\text{пл}}=190^\circ\text{C}$. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1613 (C=O), 3104 (ОН). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (J , Гц): 3,69 (2H, д, $J=6,8$, SCH₂); 5,06 (1H, д.д., $J=10,0$, $J=1,7$, =CH₂); 5,26 (1H, д.д., $J=1,7$, $J=16,9$; =CH₂); 5,93 (1H, м, CH=).

2-Аллил-5-амино-3-оксо-1,2,4-триазин-4-карбоновая кислота (5). К раствору 0,395 г NaOH в 5 мл воды добавляют 1,016 г (4 ммоль) тиосемикарбазона **2** и кипятят 3 ч. После охлаждения раствор нейтрализуют уксусной кислотой. Образовавшийся осадок отфильтровывают и добавляют в раствор 0,2 г NaOH в 2 мл воды и 10 мл ДМСО. К полученному раствору приливают 0,605 г (5 ммоль) бромистого аллила и перемешивают при комнатной температуре в течение 1 ч. Упаривают досуха и экстрагируют ацетоном. После испарения ацетона получают 0,31 г масла. Выход 34 %. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (J , Гц): 3,90 (2H, д, $J=6,6$, NCH₂); 5,20 (1H, д.д., $J=9,8$, $J=1,5$, =CH₂); 5,41 (1H, д.д., $J=1,5$, $J=16,4$; =CH₂); 5,98 (1H, м, CH=).

Литература

1. Charushin, V.N. 1,2,4-Triazines and their Benzo Derivatives / V.N. Charushin, V.L. Rusinov, O.N. Chupakhin // Comprehensive heterocyclic chemistry III. – 2008. – Vol. 9. – P. 95–196.
2. Synthesis, characterization and antibacterial activity of Alloxanthosemicarbazone Au(III) complexes / Prasanna Kumari Y.A.S.J., J. Sai Chandra, B. Sreenivasa Rao, Y. Sunandamma // Journal of Current Pharmaceutical Research. – 2012. – 10 (1). – P. 28–33.
3. Лигранович, Л.Н. 1,2,4 – триазин / Л.Н. Лигранович, В.К. Промоненков // Итоги науки и техники. Серия «Органическая химия». – 1990. – Т. 22.

4. Heinisch, L. Uber 2,4-dioxotetrahydro-6-aza pteridine / L. Heinisch, W. Ozegowski, M. Muhlstadt // Chem. Ber. – 1964. – № 1. – P. 5–15.
5. 1-(2,4,6-Trioxo-1,3-diazinan-5-ylidene)-thiosemicarbazide / V.C.D. Bittencourt, V.C. Gervini, L. Bresolin et al. // Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online. – 2012. – E68, o1187.
6. Sheldrick, G.M. A short history of SHELX / G.M. Sheldrick, // Acta Crystallogr. – 2008. – A64, 112.
7. Судолова, Н.М. Синтез новых S-производных 2-меркаптобензотиазола / Н.М. Судолова, Д.Г. Ким // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2011. – Вып. 5. – № 12 (229). – С. 23–28.

Рыбакова Анастасия Владимировна – преподаватель, соискатель кафедры органической химии, химический факультет, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: zhurav666@rambler.ru

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

Слепухин Павел Александрович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского. 620041, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской/Академическая 22/20. E-mail: slepukhin@ios.uran.ru

Чарушин Валерий Николаевич – доктор химических наук, академик РАН, профессор, директор института, Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского. 620041, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской/Академическая 22/20. E-mail: charushin@ios.uran.ru

Bulletin of the South Ural State University
Series "Chemistry"
2013, vol. 5, no. 3, pp. 10–17

SYNTHESIS OF 3-ALLYLTHIO-5-OXO-1,2,4-TRIAZINE-6-CARBOXYLIC AND 2-ALLYL-5-AMINO-1,2,4-TRIAZINE-6-CARBOXYLIC ACIDS

A.V. Rybakova, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, zhurav666@rambler.ru.

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

P.A. Slepukhin, I. Postovsky Institute of organic synthesis, Ekaterinburg, Russian Federation, slepukhin@ios.uran.ru.

V. N. Charushin, I. Postovsky Institute of organic synthesis, Ekaterinburg, Russian Federation, charushin@ios.uran.ru.

The mixture of 3-mercapto-5-oxo-1,2,4-triazine-6-carboxylic and 3-oxo-5-amino-1,2,4-triazine-6-carboxylic acids have been obtained by cyclization of alloxan-5-thiosemicarbazone under NaOH. Interaction of the mixture of compounds 3 and 6 with allyl bromide in the NaOH–H₂O–DMSO medium proceeds to give 2-allyl-5-amino-3-oxo-1,2,4-triazine-6-carboxylic acid. By one-pot synthesis the 3-allylthio-5-oxo-1,2,4-triazine-6-carboxylic acid has been synthesized.

Keywords: *alloxan-5-thiosemicarbazone, 3-mercapto-5-oxo-1,2,4-triazine-6-carboxylic acid, 3-oxo-5-amino-1,2,4-triazine-6-carboxylic acid, 3-allylthio-5-oxo-1,2,4-triazine-6-carboxylic acid, 2-allyl-5-amino-3-oxo-1,2,4-triazine-6-carboxylic acid, one-pot synthesis.*

References

1. Charushin V.N., Rusinov V.L., Chupakhin O.N. 1,2,4-Triazines and their Benzo Derivatives *Comprehensive heterocyclic chemistry III*. 2008, vol. 9, pp. 95–196.
2. Prasanna Kumari Y.A.S.J., J. Sai Chandra, B. Sreenivasa Rao, Y. Sunandamma. Synthesis, characterization and antibacterial activity of Alloxanthosemicarbazone Au(III) complexes. *Journal of Current Pharmaceutical Research*. 2012, 10 (1), pp. 28–33.
3. Ligranovich L.N., Promonenkov V.K. 1,2,4-triazine. *Itogi Nauki I tehniki. Seriya organicheskaja himija [Results of science and technology. Series of organic chemistry]*. 2012. V. 22.
4. Heinisch L., Ozegowski W., Muhlstadt M. Uber 2,4-dioxotetrahydro-6-aza pteridine. *Chem. Ber.* 1964, no 1, pp. 5–15.
5. Bittencourt V.C.D., Gervini V.C., Bresolin L., Locatelli A. and Bof de Oliveirac A. 1-(2,4,6-Trioxo-1,3-diazinan-5-ylidene)-thiosemicarbazide. *Acta Crystallogr.* 2012, E68, o1187.
6. Sheldrick G.M. A short history of SHELX. *Acta Crystallogr.* 2008. A64, 112.
7. Sudolova N.M., Kim D.G. Synthesis of new 2-mercaptobenzothiazole S-derivatives. *Vestnik JuUrGU. Seriya "Himija" [Bulletin of the South Ural State University. Series "Chemistry"]*. 2011, vol. 5, no. 12 (229), pp. 23–28.

Поступила в редакцию 14 июня 2013 г.

МОДИФИКАЦИИ КИНЕТИЧЕСКОГО МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТИОЦИАНАТ-ИОНА ПО РЕАКЦИИ ЛАНДОЛЬТА МЕТИЛОРАНЖА С БРОМАТОМ КАЛИЯ

Е.И. Данилина, Р.Р. Абдулзалилова

Были исследованы различные модификации кинетического метода для оптимизации условий проведения реакции Ландольта метилоранжа с броматом калия, применяемой с целью определения тиоцианат-иона в водном растворе (метод остановленного времени, метод измерения индукционного периода, метод тангенсов, дифференциальные кривые двух видов). Преимущество имеет метод тангенсов. Оптимальные условия определения: 0,28 М НСl, рН 1,02, $8 \cdot 10^{-5}$ М KBrO₃, 10 мг/л метилоранжа. Градуировочный график линеен в интервале концентраций $(0,2-7) \cdot 10^{-5}$ М, повторяемость составила 4,0%, погрешность определения 4,1 %.

Ключевые слова: кинетический анализ, тиоцианат, реакция Ландольта, метилоранж, индукционный период, метод фиксированного времени, метод тангенсов, дифференциальная кривая.

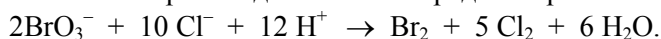
Введение

Тиоцианат (роданид) SCN⁻ привлекает внимание исследователей из различных областей науки, в частности, медицины, пищевой химии и химии окружающей среды. Тиоцианаты обычно присутствуют в биологических жидкостях в низких концентрациях, но появляются в них (например, слюне) в высокой концентрации после курения. Он является основным продуктом метаболической трансформации цианида с аналогичным, хотя и более слабо выраженным, механизмом токсического действия, встречается в сточных водах и почве после обработки пестицидами и контролируется наряду с другими загрязнителями [1]. Предельно допустимая концентрация роданида калия KSCN в воде составляет 0,1 мг/л [2].

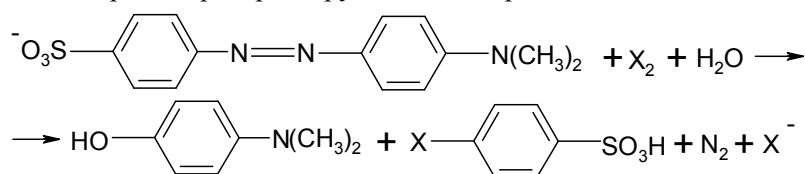
Применяются различные методы определения тиоцианата: хроматографические, в частности, ионная хроматография [3], электрохимические [4], флуориметрия [5], УФ-спектрометрия [6], фотометрия в видимой области спектра [7]. Помимо прочего, тиоцианат обладает специфическим свойством, которое возможно использовать в кинетическом анализе, а именно способностью ингибировать реакции окисления различных красителей бромат-ионом, что дает возможность значительно улучшить селективность определения. Предложен ряд фотометрических методик, основанных на ингибировании окисления метилового красного [8], метилового оранжевого [9], метиленового синего [10], мета-крезолового пурпурного [11], кристаллического фиолетового [12], януса зеленого [13].

Красители обесцвечиваются броматом, но в присутствии тиоцианата – не мгновенно, причем время индукционного периода реакции зависит от концентрации тиоцианата. Предложена следующая схема многостадийного процесса (на примере метилового оранжевого) [9].

Реакция бромат-иона с НСl происходит в кислой среде с образованием Cl₂ и Br₂:



Образующиеся хлор или бром реагируют с метилоранжем и обесцвечивают его:



где X = Cl; Br.

Тиоцианат является реагентом Ландольта в реакции с KBrO_3 ; его присутствие в растворе приводит к расходу образующихся Cl_2 и Br_2 , так как они взаимодействуют с тиоцианатом значительно быстрее, чем с метиловым оранжевым:



Реакции Ландольта – это медленные химические реакции, в которых образование окрашенного продукта реакции задерживается подходящим реагентом, специально добавленным для этой цели. В процессах Ландольта медленная реакция связана с быстрой реакцией вследствие участия в ней продукта первой реакции. Эффект Ландольта может быть выражен следующим образом:

1) медленная реакция: $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{P}$,

2) быстрая реакция: $\text{P} + \text{L} \rightarrow \text{Y}$.

Поскольку вторая реакция идет быстрее, чем первая, ее продукт (P) может быть обнаружен только тогда, когда «реагент Ландольта» (L) полностью расходуется в результате второй реакции. Метод, основанный на эффекте Ландольта, в ряде случаев обеспечивает более высокую воспроизводимость результатов анализа, чем обычный метод фиксированной концентрации, разновидностью которого он является. Концентрацию катализатора можно определять по длительности индукционного периода, по истечении которого скорость реакции становится заметной [14].

Однако измерение абсолютной длительности индукционного периода – не единственная возможность получить информацию о зависимости скорости реакции от концентрации реагента, если имеется полноценная кинетическая кривая. Широко используется метод фиксированного времени, достоинство которого – простота и отсутствие специальных расчетов, однако требуется точно выдерживать время измерения. Наклон кинетической кривой позволяет найти тангенс угла наклона при ее близости к линейному виду (или соответствующей аппроксимации); метод тангенсов превосходит по точности определения все остальные варианты кинетических методов, с успехом применяется даже для многостадийных реакций (в том числе с индукционным периодом). Наконец, возможно дифференцирование самой тангенциальной зависимости, по аналогии с тем, как ведут измерение в методе производной спектрофотометрии. Последние два метода требуют соответствующей математической обработки экспериментальных результатов, но существенно повышают точность и позволяют усилить малозаметные эффекты, что важно при характеристике условий, влияющих на реакцию.

Целью дальнейшей работы стала оптимизация условий проведения реакции Ландольта для определения тиоцианат-иона, с применением различных модификаций кинетического метода.

Экспериментальная часть

Стандартный раствор тиоцианата калия KSCN 0,0172 М: 0,1673 г препарата («ч.д.а.») растворяли в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 100 мл.

Рабочие растворы тиоцианата калия готовили соответствующим разбавлением в день употребления.

Раствор бромата калия KBrO_3 0,1059 М: 1,7700 г соли («ч.д.а.») растворяли в дистиллированной воде и разбавляли водой до 100 мл в мерной колбе.

Метиловый оранжевый 100 мг/л: 0,010 г препарата метилового оранжевого («ч») растворяли в воде и разбавляли водой до метки в мерной колбе вместимостью 100 мл.

Соляная кислота 2,8 М: готовили соответствующим разбавлением концентрированной кислоты ($\rho = 1,19$ г/мл).

Методика проведения эксперимента состояла в следующем: аликвотные порции рабочего раствора, содержащего тиоцианат, помещали в мерные колбы вместимостью 100 мл, добавляли по 10 мл 2,8 М раствора HCl и 10 мл раствора метилоранжа, разбавляли дистиллированной водой примерно до 90 мл. Затем добавляли 0,75 мл раствора бромата калия KBrO_3 и разбавляли дистиллированной водой до метки, тщательно перемешивали. Раствор переносили в кювету с толщиной поглощающего слоя 1 см и измеряли оптическую плотность во времени относительно дистиллированной воды, регистрируя изменения при длине волны 490 нм на фотоэлектроколориметре КФК-2МП через каждые 20 секунд, считая за нулевой отсчет момент разбавления водой до метки. В дальнейшем кинетические кривые обрабатывали для получения зависимости скорости химической реакции от различных параметров.

Результаты и их обсуждение

Как показано в литературе, одним из наиболее существенных факторов, влияющих на процесс обесцвечивания красителей в присутствии бромат-иона, является кислотность среды. Однако при изучении его влияния на реакцию Ландольта метилоранжа с бромат-ионом авторы работы [9] упростили задачу, рассмотрев только зависимость разности оптической плотности растворов, содержащих тиоцианат и без него, через выбранный интервал времени ($t = 60$ с). По нашим данным, индукционный период до начала обесцвечивания, скорость обесцвечивания и кислотность находятся в сложной зависимости между собой.

Сравним обесцвечивание метилоранжа в холостом опыте, не содержащем тиоцианата, и в растворах с добавлением $3,4 \cdot 10^{-5}$ М KSCN, при различной концентрации соляной кислоты. Данные приведены на рис. 1 (а, б).

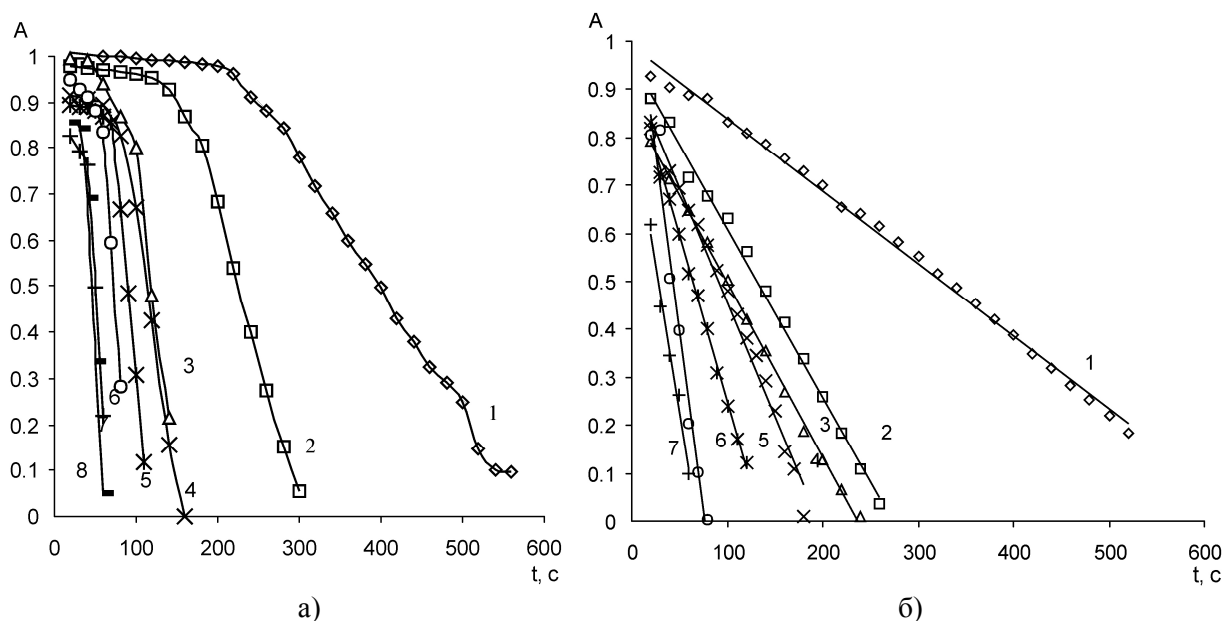


Рис. 1. Зависимость оптической плотности растворов от времени при различной концентрации соляной кислоты $C_{MO} = 10$ мг/л, $C_{KBrO_3} = 7,4 \cdot 10^{-4}$ М, $\lambda = 490$ нм, $l = 1$ см):
 а) C_{HCl} 1 – 0, 20 М; 2 – 0,25 М; 3 – 0,27 М; 4 – 0,28 М; 5 – 0,29 М; 6 – 0,30 М; 7 – 0,35 М, б) $C_{KSCN} = 3,4 \cdot 10^{-5}$ М; C_{HCl} 1 – 0,15 М; 2 – 0,20 М; 3 – 0,25 М; 4 – 0,27 М; 5 – 0,28 М; 6 – 0,29 М, 7 – 0,30 М; 8 – 0,35 М

Таким образом, можно видеть, что присутствие тиоцианат-иона в системе действительно приводит к появлению индукционного периода у реакции, в течение которого обесцвечивание не происходит ввиду расходования окислителя на реагент Ландольта.

Для нахождения количественных значений на полученных кинетических кривых (рис. 1, б) выделяли по два прямолинейных участка. Их экстраполяция дает точку пересечения. Ее абсциссу

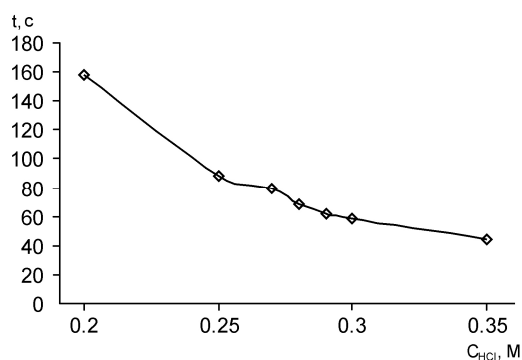


Рис. 2. Зависимость индукционного периода реакции Ландольта от концентрации соляной кислоты; $C_{KSCN} = 3,4 \cdot 10^{-5}$ М, $C_{MO} = 10$ мг/л, $C_{KBrO_3} = 7,4 \cdot 10^{-4}$ М, $\lambda = 490$ нм, $l = 1$ см

мы и принимали за величину индукционного периода («псевдоиндукционный период»), в соответствии с [14].

На рис. 2 видно, что с увеличением кислотности индукционный период уменьшается, вплоть до того, что при концентрации соляной кислоты 0,15 М он практически приближается к нулю (прямолинейный участок очень узок или вырождается в точку).

Вид полученной зависимости достаточно монотонный, хоть и не является линейным. Вряд ли можно выделить на подобной плавной кривой участок, который соответствует оптимальным условиям определения.

Картина меняется, если прибегнуть к аналитическому дифференцированию наблюдаемой монотонной зависимости. Мы использовали отношение разности времени индукционного периода к разности концентрации соляной кислоты, считая с начальной точки $C_{HCl} = 0,2$ М. В этом случае соседние значения различаются уже весьма резко (для концентраций 0,25; 0,27 и 0,28 М это величины 400; 1100 и 700 соответственно). Обработанная зависимость приведена на рис. 3.

Максимум на данной кривой соответствует концентрации соляной кислоты 0,27 М, что, видимо, и следует считать оптимальной кислотностью для данного метода определения тиоцианат-иона.

Была сделана попытка определить оптимум кислотности методом фиксированного времени. В работе [9] находили разность оптических плотностей растворов, содержащих тиоцианат-ион и с нулевой концентрацией SCN^- при $t = 60$ с (авторы исходили из того, что с увеличением концентрации соляной кислоты индукционный период сохраняется).

На системе кинетических кривых, представленных на рис. 1, были проведены соответствующие сечения (отдельно для частей а и б), найдены разности; полученные результаты приведены на рис. 4.

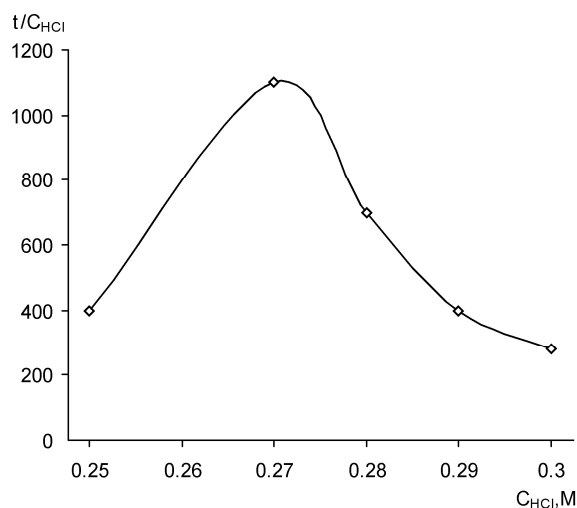


Рис. 3. Дифференциальная кривая зависимости индукционного периода реакции Ландольта от концентрации соляной кислоты; $C_{KSCN} = 3,4 \cdot 10^{-5}$ М, $C_{MO} = 10$ мг/л, $C_{KBrO_3} = 7,4 \cdot 10^{-4}$ М, $\lambda = 490$ нм, $l = 1$ см

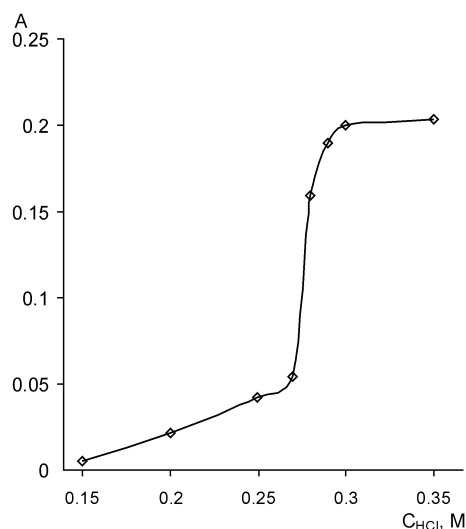


Рис. 4. Зависимость разности оптических плотностей исследуемых и холостых растворов от концентрации соляной кислоты $C_{KSCN} = 3,4 \cdot 10^{-5}$ М, $C_{MO} = 10$ мг/л, $C_{KBrO_3} = 7,4 \cdot 10^{-4}$ М, $\lambda = 490$ нм, $l = 1$ см, $t = 60$ с

Как мы и предполагали, взаимовлияние медленного процесса (обесцвечивания метилоранжа под воздействием бромат-иона) и быстрого процесса (расходования бромата за счет реакции с тиоцианат-ионом) слишком сложно, чтобы можно было пользоваться одномерным экспериментом, по крайней мере, пока не полностью оптимизированы условия многостадийной реакции.

Рассмотрим снова зависимости оптической плотности от времени при различной концентрации соляной кислоты (рис. 1). При их сравнении заметно, что с увеличением концентрации соляной кислоты увеличивается и угол наклона второго участка кинетических кривых, соответствующего обесцвечиванию метилоранжа.

Эти части кинетических кривых, хорошо аппроксимирующиеся линейными уравнениями, можно применять в методе тангенсов. Под тангенсом угла наклона кинетической кривой мы понимали угловой коэффициент b прямолинейной зависимости вида $Y = a + bX$, полученной путем обработки экспериментальных данных методом наименьших квадратов.

Данные по зависимости тангенса угла наклона нисходящих ветвей кинетических кривых от концентрации соляной кислоты можно видеть на рис. 5.

Обработка привела к неочевидным результатам. Оказалось, что не только индукционный период реакции зависит от концентрации тиоцианат-иона (что прямо следует из определения реакции Ландольта), но и скорость обесцвечивания метилоранжа также зависит от наличия в системе тиоцианат-иона, и, предположительно, количественно. На рис. 5 видно, что при одних и тех же концентрациях HCl угловые коэффициенты различны в присутствии KSCN (кривая 1) и в холостом опыте (кривая 2).

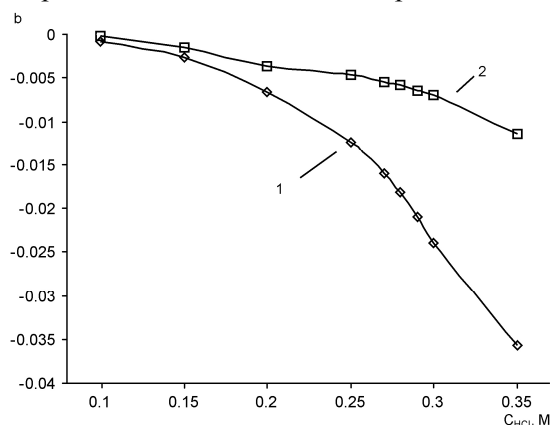


Рис. 5. Зависимость тангенса угла наклона нисходящей ветви кинетической кривой от концентрации соляной кислоты $C_{MO} = 10$ мг/л, $C_{KBrO_3} = 7,4 \cdot 10^{-4}$ М, $\lambda = 490$ нм, $l = 1$ см; 1 – $C_{KSCN} = 3,4 \cdot 10^{-5}$ М; 2 – $C_{KSCN} = 0$

время как на дифференциальной кривой в присутствии тиоцианат-иона наблюдается ярко выраженный максимум. Он расположен при концентрации соляной кислоты, равной 0,28 М.

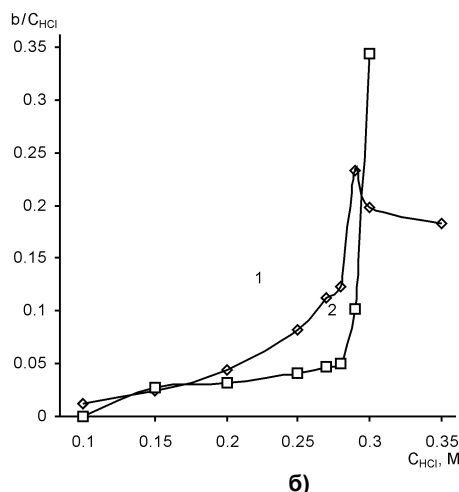
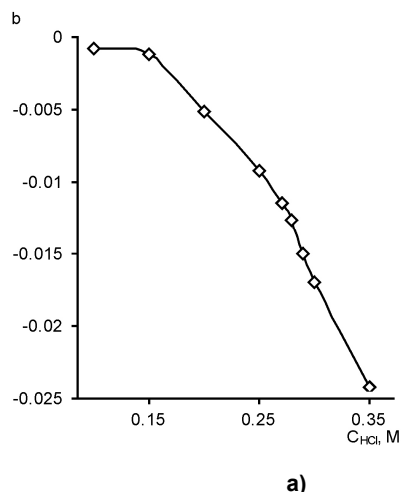


Рис. 6. Разностная (а) и дифференциальная (б) зависимости тангенса угла наклона нисходящей ветви кинетической кривой от концентрации соляной кислоты ($C_{MO} = 10$ мг/л, $C_{KBrO_3} = 7,4 \cdot 10^{-4}$ М, $\lambda = 490$ нм, $l = 1$ см). 1 – $C_{KSCN} = 3,4 \cdot 10^{-5}$ М; 2 – $C_{KSCN} = 0$

Небольшое несовпадение значений оптимальной кислотности, полученное разными методами, может объясняться погрешностью эксперимента: так, при концентрации соляной кислоты, равной 0,27 М, фотометрируемый раствор имеет рН 1,04; а измеренное значение рН раствора при концентрации HCl = 0,28 М составляет 1,02 – вполне в пределах погрешности измерения лабораторного рН-метра. Однако не исключено, что на разные аналитические сигналы действительно по-разному влияют условия определения; следовательно, их выбор будет обуславливаться тем, какая именно модификация кинетического метода выбрана как наиболее подходящая.

При оптимизации других условий проведения реакции Ландольта повторяли описанный выше подход.

Так, потребовалось изучение влияния концентрации окислителя (бромата калия); поскольку ранее был отмечен сам факт его влияния, но не были исследованы ни интервал, ни область максимального воздействия.

Мы изучали скорость реакции и индукционный период в интервале концентраций KBrO_3 ($2 \cdot 10^{-4} - 12 \cdot 10^{-4}$ М). Кинетические кривые приведены на рис. 7, а на рис. 8 – дифференциальные зависимости $\Delta b / \Delta C_{\text{KBrO}_3}$ от концентрации KBrO_3 в присутствии тиоцианат-иона (кривая 1) и в холостом опыте (кривая 2).

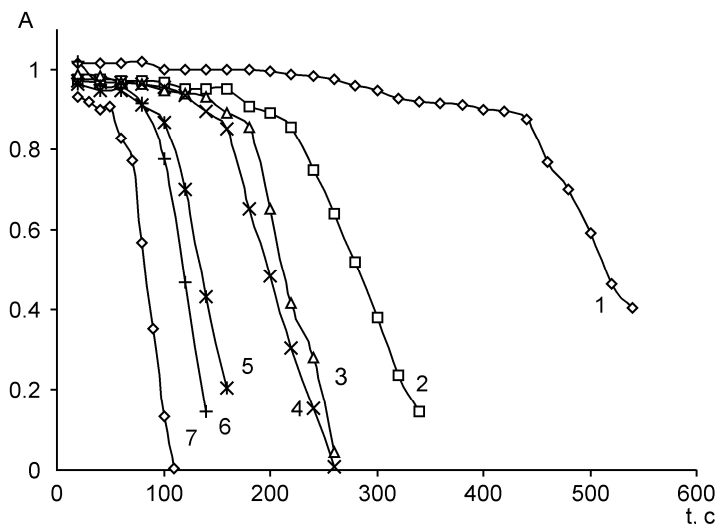


Рис. 7. Зависимость оптической плотности растворов от времени при различной концентрации бромата калия $C_{\text{KSCN}} = 3,4 \cdot 10^{-5}$ М, $C_{\text{MO}} = 10$ мг/л, pH 1,02; $\lambda = 490$ нм, $l = 1$ см, C_{KBrO_3} : 1 – $2 \cdot 10^{-4}$ М; 2 – $3 \cdot 10^{-4}$ М; 3 – $4 \cdot 10^{-4}$ М; 4 – $5 \cdot 10^{-4}$ М; 5 – $6 \cdot 10^{-4}$ М; 6 – $8 \cdot 10^{-4}$ М; 7 – $11 \cdot 10^{-4}$ М

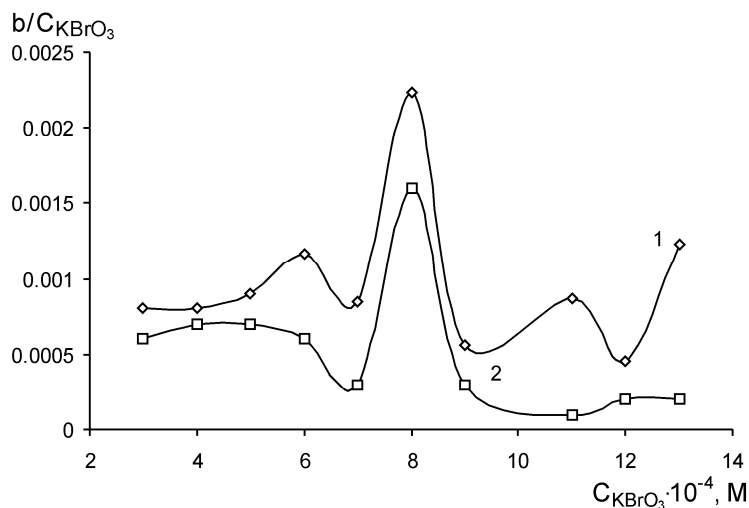


Рис. 8. Дифференциальная зависимость тангенса угла наклона прямолинейного участка кинетической кривой от концентрации бромата калия; $C_{\text{MO}} = 10$ мг/л, $C_{\text{HCl}} = 0,28$ М; $\lambda = 490$ нм, $l = 1$ см; 1 – $C_{\text{KSCN}} = 3,4 \cdot 10^{-5}$ М; 2 – $C_{\text{KSCN}} = 0$

Как видно из кинетических кривых, показанных на рис. 7, с увеличением концентрации бромата одновременно сокращается индукционный период и возрастает скорость индикаторной реакции.

Таким образом, по аналогии представляется неизбежным использование для оптимизации условий проведения реакции Ландольта дифференциальных зависимостей. В частности, из рис. 8 видно, что максимальная скорость достигается при концентрации $\text{KBrO}_3 = 8 \cdot 10^{-4}$ М в обоих случаях, но, тем не менее, различие остается довольно значительным. Максимум соответствует более чем 20-кратному избытку бромата калия по отношению к тиоцианат-иону.

В дальнейшем использовали именно эту концентрацию бромата калия, что соответствует добавлению 0,75 мл 0,1059 М раствора KBrO_3 .

В отличие от исследованных выше факторов, концентрация метилоранжа (по крайней мере, в изученном интервале 4–17 мг/л) не влияет на скорость обесцвечивания и практически не влияет на индукционный период, как можно видеть на рис. 9.

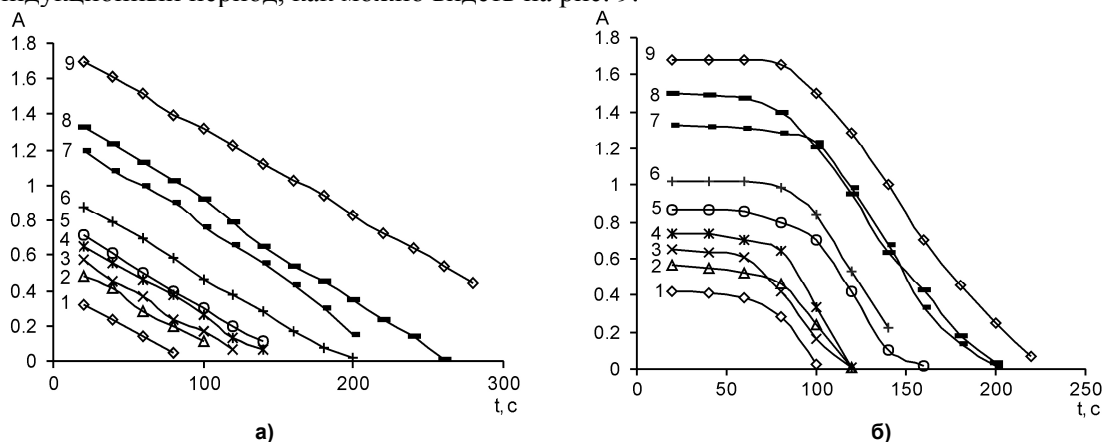


Рис. 9. Зависимость оптической плотности растворов от времени при различной концентрации метилоранжа; $C_{\text{HCl}} = 0,28 \text{ М}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 8 \cdot 10^{-4} \text{ М}$, $\lambda = 490 \text{ нм}$, $l = 1 \text{ см}$; C_{MO} 1 – 4 мг/л; 2 – 6 мг/л; 3 – 6,5 мг/л; 4 – 7 мг/л; 5 – 8 мг/л; 6 – 10 мг/л; 7 – 13 мг/л; 8 – 15 мг/л; 9 – 17 мг/л. а – $C_{\text{KSCN}} = 0$; б – $C_{\text{KSCN}} = 3,4 \cdot 10^{-5} \text{ М}$

Математическая обработка кривых была проведена, но заметного влияния этого фактора на скорость реакции ни в отсутствие, ни в присутствии тиоцианата замечено не было; таким образом, мы не стали менять выбранную из соображений удобства концентрацию 10 мг/л.

При найденных оптимальных условиях построили градуировочные графики для определения тиоцианата. В качестве аналитического сигнала, как показано ранее, возможно использование и индукционного периода реакции Ландольта, и тангенса угла наклона части кинетической кривой, соответствующей обесцвечиванию метилоранжа и, как показал эксперимент, также зависящего от концентрации тиоцианата. Полученные данные можно сравнить на рис. 10.

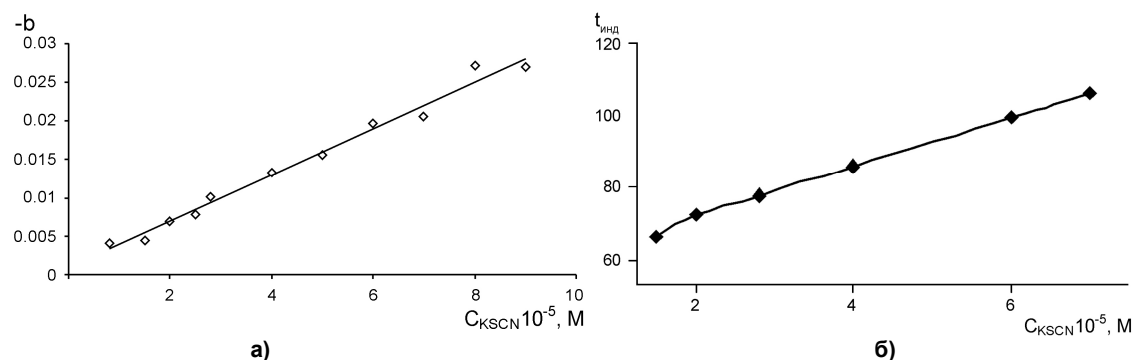


Рис. 10. Зависимость тангенса угла наклона нисходящей ветви кинетической кривой (а) и времени индукционного периода (б) от концентрации тиоцианата; $C_{\text{MO}} = 10 \text{ мг/л}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 8 \cdot 10^{-4} \text{ М}$, $C_{\text{HCl}} = 0,28 \text{ М}$, $\text{pH} = 1,02$; $\lambda = 490 \text{ нм}$, $l = 1 \text{ см}$

Оба графика линейны до $7 \cdot 10^{-5} \text{ М}$, коэффициенты корреляции, соответственно, 0,985 (а) и 0,995 (б); однако использование индукционного периода возможно лишь с оговорками. Обычный фотометрический метод не позволяет получить достоверную (не менее 3 точек) прямолинейную зависимость, поэтому область низких концентраций недоступна для измерения, что накладывает ограничения на чувствительность метода. Вероятно, применение регистрирующего спектрофотометра позволило бы достоверно измерять и меньшие по величине индукционные периоды, но и здесь наблюдается методологическое затруднение. Экстраполяция прямой линии пересечет ось ординат в точке, отличной от нуля, приводя к противоречию: существованию индукционного периода реакции в отсутствие реагента Ландольта (тиоцианат-иона).

Для определения тиоцианат-иона при фотометрическом наблюдении за ходом реакции Ландольта больше подходит метод тангенсов. Мы оценили метрологические характеристики методики, проведя 6 параллельных измерений растворов с одинаковым введенным содержанием тиоцианата калия. Результаты приведены в таблице.

Оценка метрологических характеристик определения тиоцианат-иона ($P = 0,95$)

$b(\text{tg}\alpha) \cdot 10^2$	$X_i, \text{M} \cdot 10^5$	$\bar{X}, \text{M} \cdot 10^5$	$S_r, \%$	ΔC	$(\Delta C/C)100\%$	$\delta, \%$
введено KSCN $4,13 \cdot 10^{-5} \text{ M}$						
–1,56; –1,48; –1,48; –1,41; –1,65; –1,64	3,85; 3,90; 3,95; 3,75; 4,15; 4,15	3,96	3,78	0,16	4,0	4,1

Как видно из таблицы, повторяемость результатов определения тиоцианат-иона составила 4,0 %, в то время как погрешность определения оказалась на уровне 4,1 %. Относительное стандартное отклонение составило 3,78 %, что хуже, чем данные, полученные в работе [6] для той же реакции Ландольта с использованием регистрирующего спектрофотометра (при измерении из 10 параллелей $S_r = 0,19 \%$), однако не превышает средних значений фотометрических методов.

Заключение

Кинетический метод анализа основывается на измерении скорости химической реакции, однако он может реализоваться в различных модификациях, таких как метод фиксированного времени, метод фиксированной концентрации, метод тангенсов, а для ряда реакций – еще и путем измерения индукционного периода. Реакции Ландольта выделяются как отдельный тип, используемый в кинетическом анализе: благодаря тому, что исследуемое вещество быстро реагирует с компонентом более медленной индикаторной реакции, она не может дать продукт (по которому измеряется аналитический сигнал), пока реагент Ландольта не будет полностью израсходован. Именно к таким реакциям относится обесцвечивание метилоранжа за счет его окисления броматом калия, где в качестве реагента Ландольта выступает тиоцианат-ион SCN^- .

Исследование различных модификаций кинетического метода при переменных условиях определения показало сложное взаимовлияние индукционного периода и скорости индикаторной реакции обесцвечивания под воздействием тех или иных факторов. Метод остановленного времени, предложенный ранее в литературе, не позволяет однозначно интерпретировать результаты. Концентрация тиоцианата влияет и на индукционный период, и на тангенс угла наклона нисходящей ветви кинетической кривой (скорость обесцвечивания), однако первый из методов, несмотря на простоту, требует быстрой регистрации аналитического сигнала (например, использование регистрирующего спектрофотометра). В то время как метод тангенсов может применяться на обычном лабораторном оборудовании при фотометрическом наблюдении за ходом реакции Ландольта и дает вполне приемлемые результаты: градуировочный график линейен в интервале $(0,2-7) \cdot 10^{-5} \text{ M}$ тиоцианат-иона; повторяемость составила 4,0 %, погрешность определения введенного количества 4,1 %.

Кроме этого, при оптимизации условий определения использовали кинетический метод в модификации дифференциальных кривых, которые лучше позволяют выделить аналитический сигнал. Его использовали и для измерения индукционного периода, и для метода тангенсов. Оптимальные условия определения, по нашим данным, составили: 0,28 M HCl, pH 1,02, $8 \cdot 10^{-5} \text{ M KBrO}_3$, 10 мг/л метилоранжа. За исключением метилоранжа, влияние которого в интервале (4–17) мг/л практически не проявляется, концентрацию других компонентов лучше поддерживать достаточно точно.

Литература

1. Lavorante, A.F. Multicommutation in Flow Analysis: a Versatile Tool for the Development of the Automatic Analytical Procedure Focused on the Reduction of Reagent Consumption / A.F. Lavorante, M.A. Feres, B.F. Reis // Spectroscopy Letters. – 2006. – V. 39, No. 6. – P. 631–650.
2. Беспамятнов, Г.П. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде: справочник / Г.П. Беспамятнов, Ю.А. Кротов. – Л.: Химия, 1985. – 528 с.

3. Sausseureau, E. Determination of Thiocyanate in Plasma by Ion Chromatography and Ultraviolet Detection / E. Sausseureau, J.-P. Goulle, C. Lacroix // *Journal of Analytical Toxicology*. – 2007. – V. 31, No. 7. – P. 383–387.
4. Determination of Trace Thiocyanate with Glassy Graphite Electrode Modified with Nanosize Silver / M. Li, G. Wang, Y. Gao, B. Fang // *Physical Testing and Chemical Analysis*. – 2005. – V. 41, No.5. – P. 305.
5. Gong, B. Fluorimetric Method for the Determination of Thiocyanate with 2',7'-Dichlorofluorescein and Iodine / B. Gong, G. Gong // *Analytica Chimica Acta*. – 1999. – V. 394, No. 2–3. – P. 171–175.
6. Karimi, H. Simultaneous Determination of Thiocyanate and Salicylate by a Combined UV-Spectrophotometric Detection Principal Component Artificial Neural Network // H. Karimi, M. Ghaedi. – *Annali di Chimica*. – 2006. – V. 96, No. 11–12. – P. 657–667.
7. РД 52.24.519-2011 Массовая концентрация цианидов и тиоцианатов в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с барбитуровой (тиобарбитуровой) кислотой. – М.: Изд-во стандартов, 2011. – 17 с.
8. Ghasemi, J. Kinetic Spectrophotometric Determination of Thiocyanate Based on Its Inhibitory Effect on the Oxidation of Methyl Red by Bromate / J. Ghasemi, R. Amini, A. Afkhami // *Analytical Sciences*. – 2001. – V. 17, No.3. – P.435–437.
9. Мадракиан, Т. Кинетико-спектрофотометрическое определение следовых количеств тиоцианата, основанное на эффекте Ландольта в реакции бромата с соляной кислотой / Т. Мадракиан, А. Эсмаэили, А. Абдолмалеки // *Журн. аналит. химии*. – 2004. – Т. 59, вып. 1. – С.35–39.
10. Shishehbore, M.R. Kinetic Determination of Thiocyanate on the Basis of Its Catalytic Effect on the Oxidation of Methylene Blue with Potassium Bromate / M.R. Shishehbore, N. Nasirizadeh, A.A. Kerdegari // *Analytical Sciences*. – 2005. – V. 21, No. 10. – P. 1213–1216.
11. Chamjangali, M.A. Determination of Trace Amounts of Thiocyanate by a New Kinetic Procedure Based on an Induction Period / M.A. Chamjangali, G. Bagherian, N. Salek-Gilani // *Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2007. – V. 67, No. 5. – P. 1252–1256.
12. Bagherian, G. Kinetic Spectrophotometric Determination of Trace Amounts of Thiocyanate Based on Its Catalytic Effect on the Bromate–Crystal Violet Reaction in Biological Samples / G. Bagherian, M.A. Chamjangali, Z. Berenji // *Eurasian Journal of Analytical Chemistry*. – 2008. – V. 3, No. 3. – P. 307–317.
13. Keyvanfard, M. Determination of Thiocyanate by Kinetic Spectrophotometric Flow Injection Analysis / M. Keyvanfard, K. Alizad, P. Elahian // *Journal of Chemistry*. – 2013. – Article ID 147364, 5 pages. – <http://dx.doi.org/10.1155/2013/147364>.
14. Перес-Бендито, Д. Кинетические методы в аналитической химии / Д. Перес-Бендито, М. Сильва. – М.: Мир, 1991. – 395 с.

Данилина Елена Ивановна – кандидат химических наук, доцент, кафедра «Аналитическая химия», Южно-Уральский государственный университет, 454080, г. Челябинск, пр.им. В.И. Ленина, 76. E-mail: deicu@mai.ru

Абдулзалилова Римма Рауфовна – студентка химического факультета, Челябинский государственный университет, 454021, г. Челябинск, ул. Бр. Кашириных, 129.

***Bulletin of the South Ural State University
Series "Chemistry"
2013, vol. 5, no. 3, pp. 18–27***

MODIFICATIONS OF THE KINETIC METHOD OF THIOCYANATE DETERMINATION BY LANDOLT REACTION OF METHYL ORANGE WITH POTASSIUM BROMATE

E.I. Danilina, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, deicu@mai.ru.
R.R. Abdulzalilova, Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, Russian Federation.

Various modifications of the kinetic method have been studied in order to optimize the conditions of Landolt reaction of methyl orange with potassium bromate, used for determination of thiocyanate in aqueous solution (fixed time method, induction period measurement, tangent method, and differential curves of two kinds). Tangent method offers some advantages. Optimal conditions are: 0.28 M HCl, pH 1.02, $8 \cdot 10^{-5}$ M KBrO₃, 10 mg/L methyl orange. Calibration curve is linear in $(0.2-7) \cdot 10^{-5}$ M range, reproducibility is 4.0 %, relative error is 4.1 %.

Keywords: kinetic analysis, thiocyanate, Landolt reaction, methyl orange, bromate, induction period, fixed time method, tangent method, differential curve.

References

1. Lavorante A.F., Feres M.A., Reis B.F. Multicommution in Flow Analysis: a Versatile Tool for the Development of the Automatic Analytical Procedure Focused on the Reduction of Reagent Consumption. *Spectroscopy Letters*, 2006, vol. 39, no. 6, pp. 631–650.
2. Bepamyatnov G.P., Krotov Yu.A. *Predel'no dopustimye kontsentratsii khimicheskikh veshchestv v okruzhayushchey srede* [Maximum permissible concentrations of compounds in the environment]. Leningrad, Khimiya, 1985. 528 p.
3. Sausseureau E., Goulle J.-P., Lacroix C. Determination of Thiocyanate in Plasma by Ion Chromatography and Ultraviolet Detection. *Journal of Analytical Toxicology*, 2007, vol.31, no. 7, pp. 383–387.
4. Li M., Wang G., Gao Y., Fang B. Thiocyanate with Glassy Graphite Electrode Modified with Nanosize Silver. *Physical Testing and Chemical Analysis*, 2005, vol. 41, no. 5, p.305.
5. Gong B., Gong G. Fluorimetric Method for the Determination of Thiocyanate with 2',7'-Dichlorofluorescein and Iodine. *Analytica Chimica Acta*, 1999, vol. 394, no. 2–3, pp. 171–175.
6. Karimi H., Ghaedi M. Simultaneous Determination of Thiocyanate and Salicylate by a Combined UV-Spectrophotometric Detection Principal Component Artificial Neural Network. *Annali di Chimica*, 2006, vol.96, no.11-12, pp. 657–667.
7. *Rukovodyashchii document 52.24.519-2011. Massovaya kontsentratsiya tianidov i tiotsianatov v vodakh. Metodika vypolneniya izmerenii fotometricheskim metodom s barbiturovoi (tiobarbiturovoi) kislotoi* [Guidance directive 52.24.519-2011. Mass concentration of cyanides and thiocyanates in waters. Procedure of measurement by the photometric method with barbituric (thiobarbituric) acid]. Moscow, Isdatel'stvo standartov, 2011. 17 p.
8. Ghasemi J., Amini R., Afkhami A. Kinetic Spectrophotometric Determination of Thiocyanate Based on Its Inhibitory Effect on the Oxidation of Methyl Red by Bromate. *Analytical Sciences*, 2001, vol. 17, no. 3, pp. 435–437.
9. Madrakian T., Esmaeili A., Abdolmaleki A. Kinetic-Spectrophotometric Determination of Trace Quantities of Thiocyanate Based on Its Landolt Effect on the Reaction of Bromate with Hydrochloric Acid. *Journal of Analytical Chemistry*, 2004, vol.59, no.1, pp. 28–32.
10. Shishehbore M.R., Nasirizadeh N., Kerdegari A.A. Kinetic Determination of Thiocyanate on the Basis of Its Catalytic Effect on the Oxidation of Methylene Blue with Potassium Bromate. *Analytical Sciences*, 2005, vol. 21, no. 10, pp. 1213–1216.
11. Chamjangali M.A., Bagherian G., Salek-Gilani N. Determination of Trace Amounts of Thiocyanate by a New Kinetic Procedure Based on an Induction Period. *Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2007, vol. 67, no. 5, pp. 1252–1256.
12. Bagherian G., Chamjanagali M.A., Berenji Z. Spectrophotometric Determination of Trace Amounts of Thiocyanate Basen on Its Catalytic Effect on the Bromate–Crystal Violet Reaction in Biological Samples. *Eurasian Journal of Analytical Chemistry*, 2008, vol.3, no.3, pp.307-317.
13. Keyvanfard M., Alizad K., Elahian P. Determination of Thiocyanate by Kinetic Spectrophotometric Flow Injection Analysis. *Journal of Chemistry*, 2013, article ID 147364, 5 pages. <http://dx.doi.org/10.1155/2013/147364>.
14. Pérez Bendito D., Silva M. Kinetic methods in analytical chemistry. Chichester, Ellis Horwood, 1988. 330 p.

Поступила в редакцию 14 июня 2013 г.

Физическая химия

УДК 544.01 + 552.63

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА ЧЕЛЯБИНСКОГО МЕТЕОРИТА

Ю.Н. Гойхенберг, Г.Г. Михайлов, Д.М. Галимов, Н.Т. Карева

Установлено присутствие в метеорите следующих шести основных фаз: трёх Fe – Ni твёрдых растворов с разной кристаллической решёткой и различной концентрацией никеля (камасита- α с концентрацией Ni от 3,5 до 5,5 ат. %, тэнита- γ , содержащего от 38 до 43 ат. % Ni и упорядоченной Fe – Ni фазы с кубической решёткой), а также сульфидов железа $Fe_{1-x}S_x$, оливина $Mg_{1,727}Fe_{0,273}SiO_4$ и алюмосиликатов $Al_2Si_2O_5$. Обнаружены металлические частицы, состоящие из α - и γ -твёрдых растворов, которые отделены друг от друга чёткой границей раздела. Внутри каждой из этих фаз большеугольные границы не выявляются. В отличие от α и γ фаз, более твёрдые сульфиды представляют собой конгломераты зёрен с чётко выраженными большеугольными границами.

Ключевые слова: метеорит, фазовый состав, кристаллическая решётка, металлические частицы, большеугольные границы, твёрдые растворы.

Введение

В базе данных по метеоритам Челябинский метеорит классифицируется как LL5: обыкновенный хондрит из группы LL, отличающийся низким содержанием железа и металлов и имеющий сравнительно крупные хондры [1]. В исследованиях, описанных в работах [2–5], изучен минеральный состав, минералогия зоны оплавления и состав хондр Челябинского метеорита.

В данной работе большее внимание было уделено фазам, содержащим железо, и изучена макро- и микроструктура, а также фазовый состав фрагментов метеорита различных размеров.

Материал и методика исследования

Все исследованные фрагменты метеорита имеют приблизительно один и тот же состав (см. таблицу). Химический состав определяли на шлифах с помощью энергодисперсионного спектрометра Oxford INCA X-max 80, установленного на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-7001F, а также химическим растворением прокаленного при 900 °C порошка фракцией менее 40 мкм с помощью оптико-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой Perkin Elmer Optima-2100 DV. В таблице приведены усредненные значения по основным элементам, содержание которых превышает 0,1 масс. %. Содержание кислорода приведено по остатку.

Химический состав Челябинского метеорита

Способ определения	Содержание элементов, масс. %										
	Fe	Ni	Mg	Al	Si	S	Ca	Mn	Cr	Na	O
Оптико-эмиссионный спектрометр	16,3–17,3	0,61–0,93	14,6–15,2	0,97–1,04	20,86–21,12	не определяли	1,27–1,34	0,24–0,25	0,32–0,33	0,11–0,13	не определяли
Энергодисперсионный спектрометр	16,5	0,5	14,3	1,8	20,3	1,3	1,5	0,3	0,2	не определяли	43,2

На исследуемых образцах размером 28×16×16 и 20×15×15 мм были изготовлены микрошлифы (рис. 1, а), которые изучали с помощью металлографического микроскопа Axio observer D1m как на нетравленных, так и на протравленных в различных реактивах шлифах, на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-7001F, а также на рентгеновском дифрактометре в излуче-

нии кобальтового анода. Съемку рентгенограмм проводили на дифрактометре ДРОН-4, снабженном аппаратно-программным комплексом для автоматического управления и регистрации результатов измерений, со шлифов и с порошка, который подвергался магнитной сепарации.

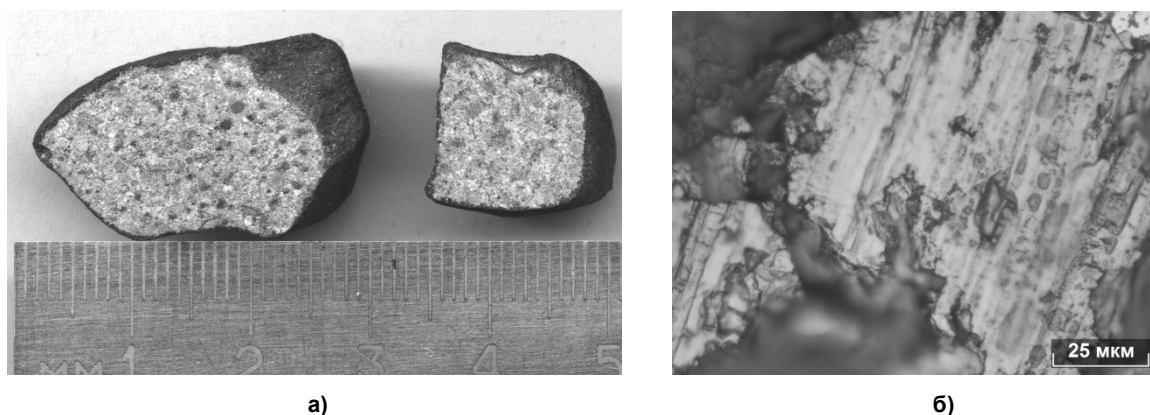


Рис. 1. Общий вид двух шлифов фрагментов Челябинского метеорита (а) и микроструктура металлической составляющей при $\times 1000$ (б)

Результаты исследования

Невооруженным глазом в плоскости шлифа видно, что внешняя «оболочка» образцов темнее внутренней части, при этом в той и другой области наблюдаются металлические блестки разных размеров, часто в виде строчечных выделений. Эта металлическая светлая составляющая наблюдается в виде капель или более крупных участков неправильной формы, в которых различаются системы параллельных полос практически одной ориентировки (рис. 1, б).

Результаты комплексных исследований, включающие рентгеноструктурный фазовый анализ в сочетании с анализом химического состава в микрообъемах отдельных структурных составляющих, свидетельствуют о присутствии в метеорите следующих основных фаз:

1) оливин ($\text{Mg}_{1,727}\text{Fe}_{0,273}\text{SiO}_4$); 2) алюмосиликаты ($\text{Al}_2\text{Si}_{24}\text{O}_{51}$); 3) сульфид железа ($\text{Fe}_{1-x}\text{S}_x$), а также твердые Fe – Ni растворы с различной концентрацией никеля;

4) α -твердый раствор с ОЦК решеткой Im3m;

5) γ -твердый раствор с ГЦК решеткой Fm3m;

6) Fe – Ni твердый раствор с кубической решеткой P4132.

Дифрактограмма, снятая со шлифа метеорита, представлена на рис. 2.

Идентификацию фаз осуществляли с помощью программного обеспечения «X-ray» путем сравнения экспериментальных рентгенограмм, перестроенных по программе на медное излучение, со стандартными штрих-рентгенограммами различных фаз базы данных международной картотеки PDF-2 [6].

Электронно-микроскопические исследования свидетельствуют о том, что в темной внешней оболочке толщиной от 300 до 800 мкм неметаллическая составляющая более плотная, чем во внутренней части образцов, а области, содержащие металл, наблюдаются в виде сетки тонких сплошных прослоек или в виде капель по границам неметаллических зерен, либо в виде крупных участков неправильной формы (рис. 3, а). На ещё меньшем по размерам фрагменте по сравнению с приведёнными на рис. 1, а, тёмная плотная неметаллическая составляющая распространяется по всему сечению шлифа, что, по-видимому, обусловлено его разогревом «насквозь» при прохождении через атмосферу, оплавлением некоторых фаз и возникновением ярко выраженной хондритной структуры (рис. 3, б). В этом случае отсутствует сетка металлических фаз по границам неметаллических зерен, видны металлические участки неправильной формы разных размеров, а химический и фазовый состав аналогичен составу светлой внутренней части более крупных фрагментов.

Анализ фаз, содержащих железо, показывает, что они представляют собой твердые растворы никеля в железе или сульфиды железа. При этом в α -твердом растворе с ОЦК решеткой концентрация никеля колеблется от 3,5 до 5,5 ат. % (3,8–5,8 масс. %) и дополнительно может содержаться до 3 % кобальта. В γ -твердом растворе с ГЦК решеткой никеля больше (от 38 до 43 ат. %).

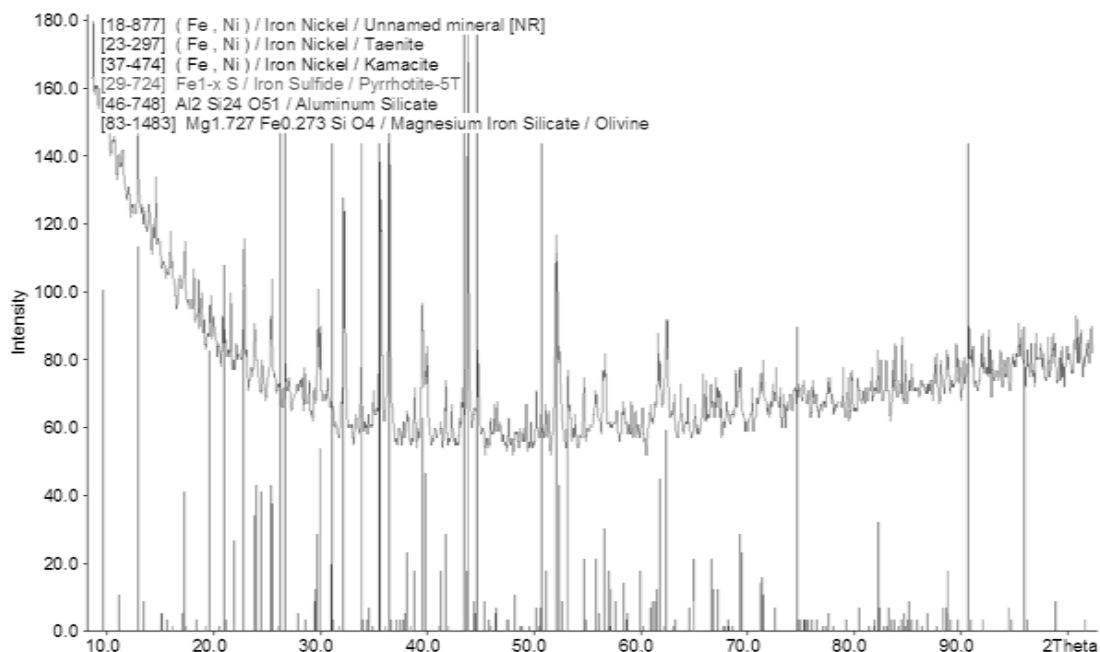
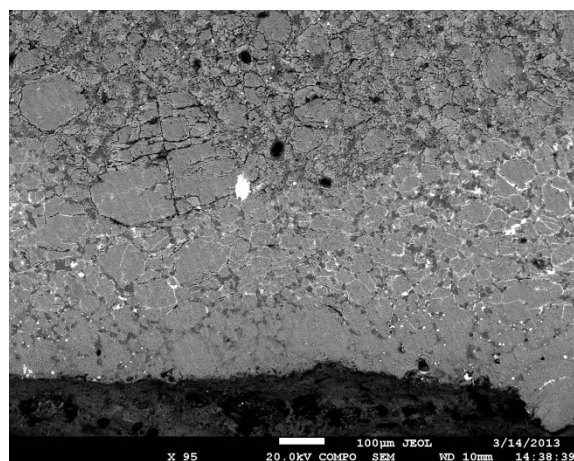
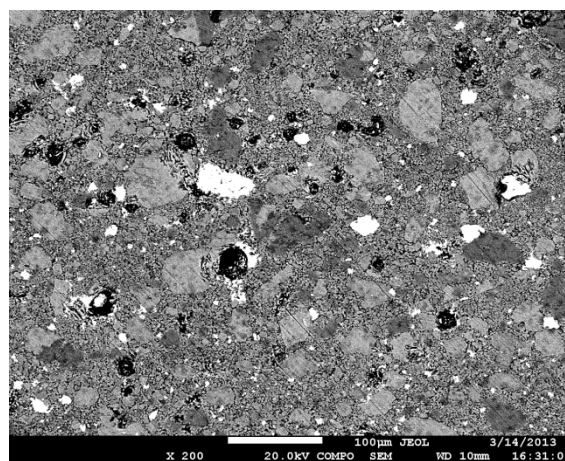


Рис. 2. Дифрактограмма фрагмента метеорита в кобальтовом излучении



а)



б)

Рис. 3. Микрофотография внешней оболочки и внутренней части крупного (а) и маленького (б) фрагментов метеорита: а – РЭМ, $\times 95$, б – РЭМ, $\times 200$

Существуют также зерна с промежуточной концентрацией никеля (14–26 ат. %), которые, по-видимому, представляют собой упорядоченную фазу с кубической решеткой P4132. При этом составляющие с разной концентрацией никеля отделены друг от друга извилистой границей раздела (рис. 4, а), а в α - и γ - фазах находятся неметаллические включения либо оливина или алюмосиликатов. Иногда выявляются системы параллельных пересекающихся «полос – балок» (рис. 4, б), что характеризует видманштеттову структуру метеоритов [7]. Кроме того, по границе α -твердого раствора встречается тонкая прослойка, состоящая из 76 % Fe + 17,5 % Ni + 6,5 % S (рис. 5, а).

Сера может входить в состав α - или γ - твердых растворов, но чаще она образует изолированные сульфиды железа, располагающиеся отдельно или рядом с Fe – Ni твердыми растворами в виде конгломератов зерен (рис. 6). Следует отметить, что сульфиды присутствуют также и в виде отдельных капель без большеугловых границ (рис. 5, б). В то же время, железоникелевые твердые растворы только друг от друга отделены большеугловыми границами, а внутри каждой Fe – Ni фазы зеренная структура не обнаруживается даже при травлении в сильных реактивах. Кроме того, в фрагментах наблюдаются скопления сульфидов, разделенные Fe – Ni фазой (рис. 7, а) или являющиеся её продолжением (рис. 7, б).

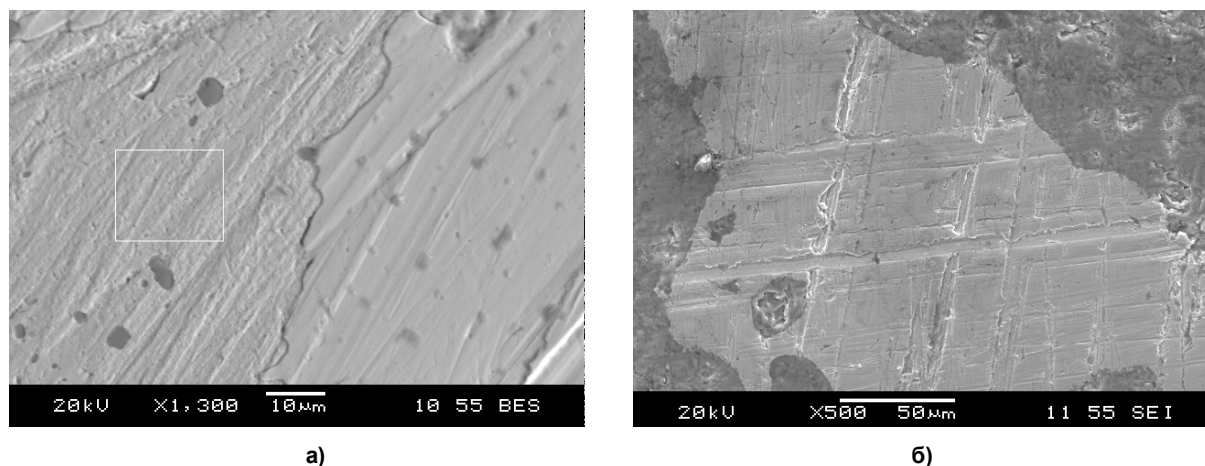


Рис. 4. Изображения РЭМ границы раздела между α (слева) и γ (справа) Fe – Ni твердыми растворами (а), содержащими включения оливина или алюмосиликатов и видманштеттовой структуры в металлической Fe – Ni фазе (б)

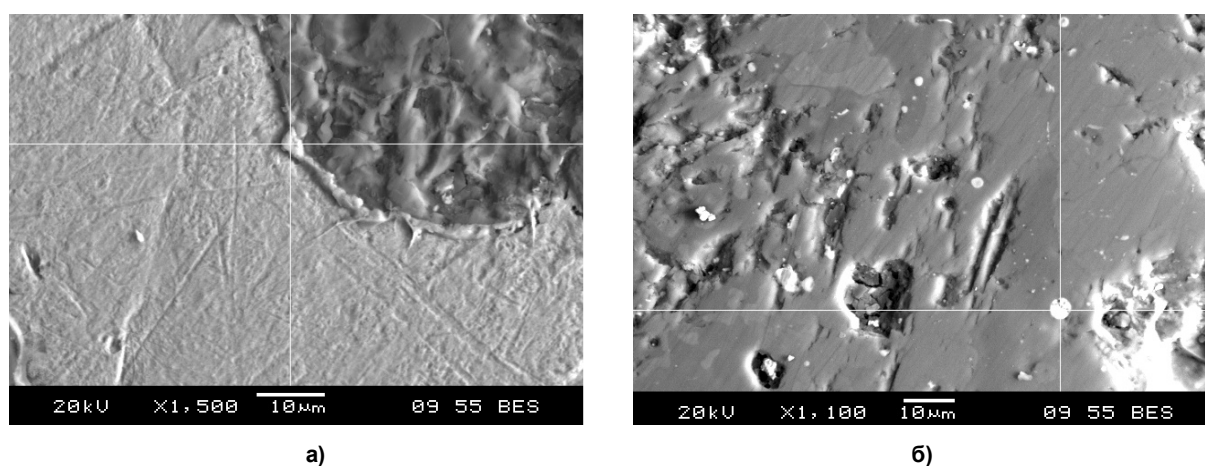


Рис. 5. Изображения РЭМ α - твердого раствора с прослойкой по границе соединения состава 76 ат. % Fe + 17,5 ат. % Ni + 6,5 ат. % S (а) и капли сульфида $Fe_{1-x}S_x$ в перекрестии (б)

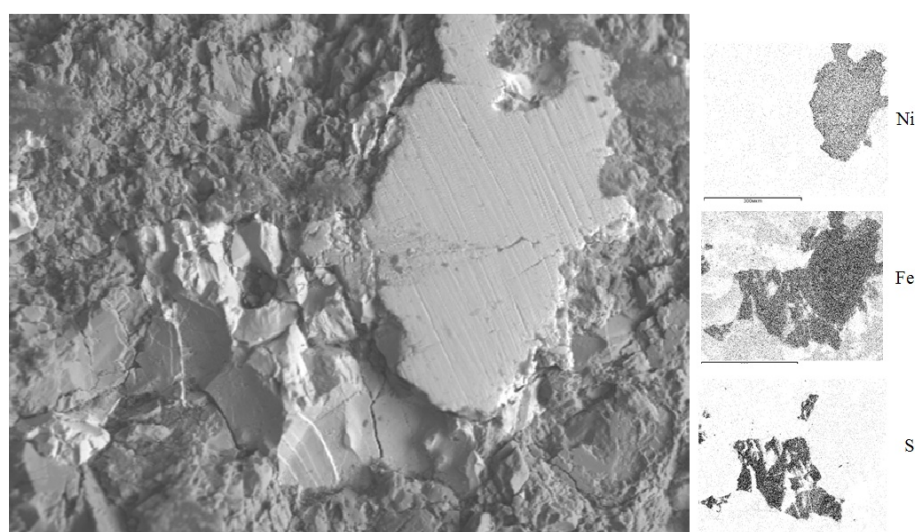
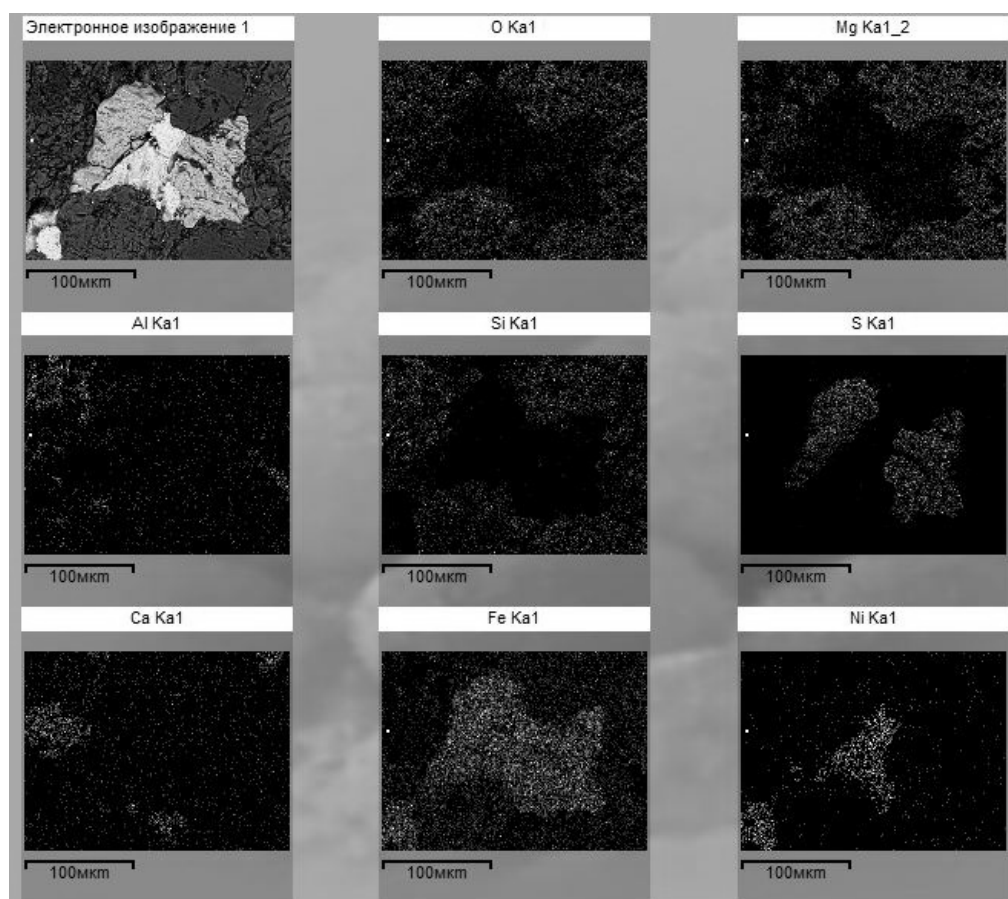
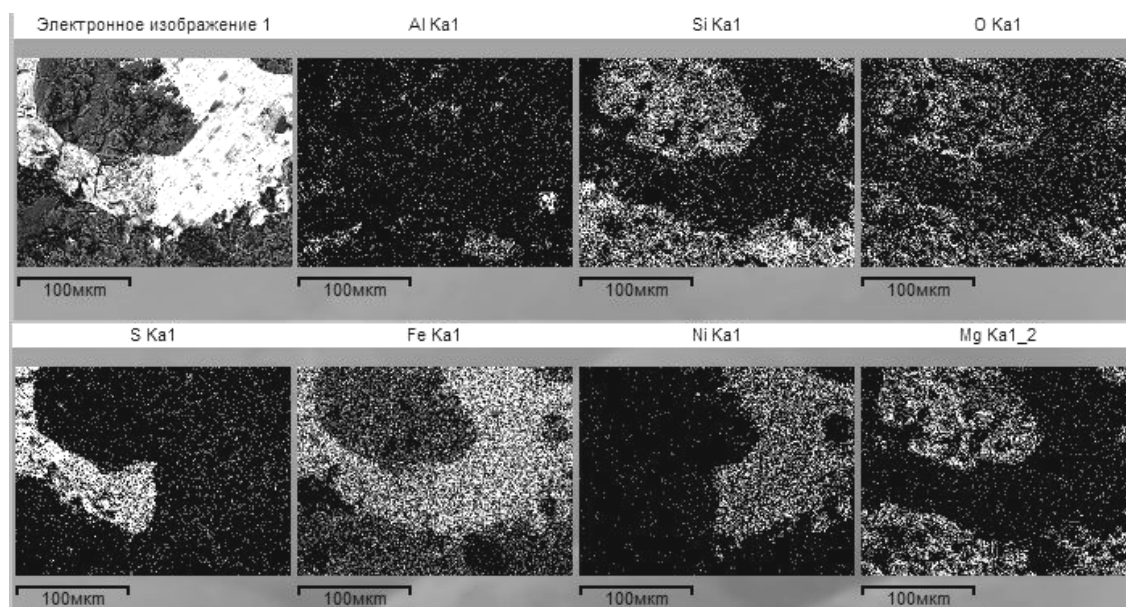


Рис. 6. Микрофотография участка метеорита с изображением распределения элементов (Ni, Fe, S) в сульфиде и Fe – Ni твердом растворе (РЭМ)



а



б

Рис. 7. Поэлементное картирование двух участков метеорита, приведённых на электронных изображениях

В некоторых случаях видна Fe – Ni фаза, частично покрытая пленкой сульфида железа (рис. 8), что свидетельствует об имевшем место плавлении сульфида и последующей его кристаллизации на Fe – Ni подложке.

Заметим, что микротвердость Fe – Ni фаз, измеренная на цифровом микротвердомере FM–800, низкая (в пределах 160–195 HV), в то время как сульфид железа значительно тверже (его среднее значение микротвердости составляет 370 HV) и в процессе измерения при нагрузке

100 г из-за хрупкости он часто разрушается. Состав зерен сульфидов, в основном, соответствует формуле $Fe_{1-x}S_x$, но присутствуют и такие зёрна, которые дополнительно содержат другие элементы, а сама сера может входить в состав всех остальных обнаруженных в метеорите фаз. В оливин также, кроме основных элементов ($Mg - Si - Fe - O$), могут входить кальций, натрий, марганец, которые могут присутствовать и в алюмосиликатах.

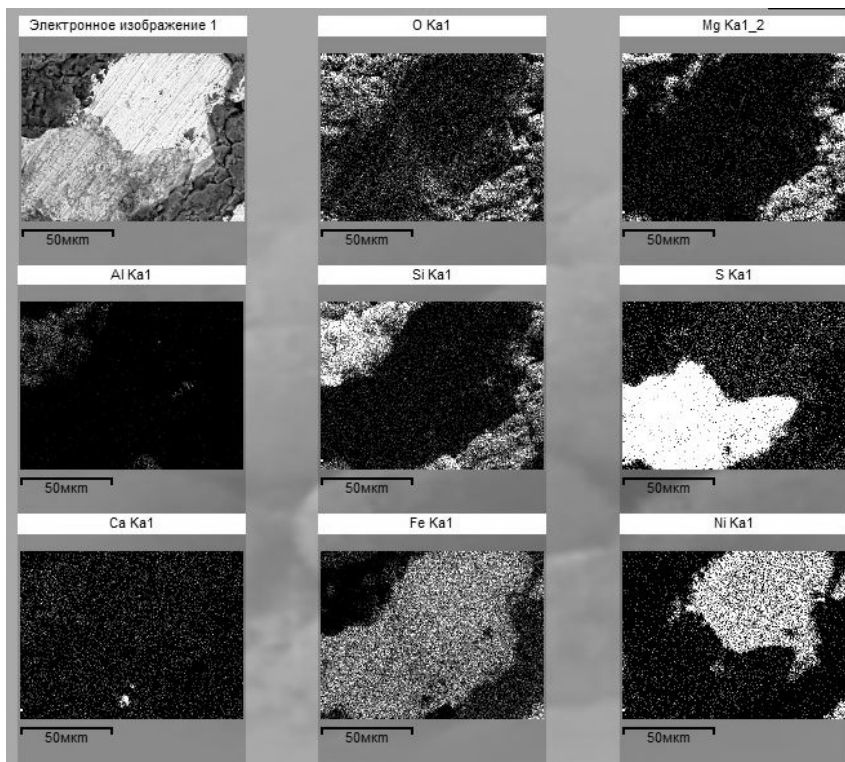


Рис. 8. Серая плёнка сульфида на светлой α -фазе и распределение элементов на данном участке фрагмента

Внутри фрагментов метеорита встречаются металлические частицы, состоящие из $Fe - Ni$ твердого раствора и сульфидов, которые окружены оксидами хрома с алюминием с одной стороны и оливином с другой (рис. 9). Наблюдаются также участки, где все присутствующие в образцах фазы контактируют и четко разделяются (рис. 7, б) Виден оливин, разделенный сульфидом и твердым раствором железа с никелем и небольшие участки алюмосиликатов.

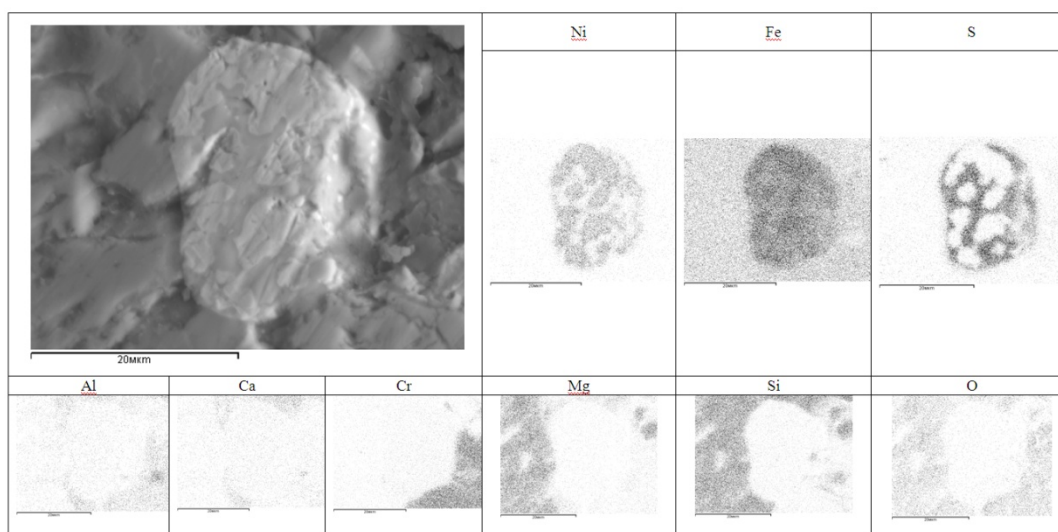


Рис. 9. Микроструктура металлической частицы и карта распределения элементов в ней и вокруг неё

Заключение

Таким образом, изученные фрагменты Челябинского метеорита состоят из тёмной плотной внешней оболочки, что является следствием температурно-ударного воздействия, и более рыхлой светлой неметаллической составляющей внутри. При малых размерах фрагментов заметно температурно-ударное воздействие по всему сечению образцов.

Изучена структура и распределение основных элементов, содержание которых превышает 0,1 %, по фазам, идентифицированным по дифрактограммам, в различных участках фрагментов. Результаты комплексных исследований свидетельствуют о присутствии в метеорите следующих основных фаз: трёх Fe – Ni твердых растворов с разной кристаллической решёткой и различной концентрацией никеля (камасита- α с концентрацией Ni от 3,5 до 5,5 ат. %, тэнита- γ , содержащего от 38 до 43 ат. % Ni и упорядоченной Fe – Ni фазы с кубической решёткой), а также сульфидов железа $\text{Fe}_{1-x}\text{S}_x$, оливина $\text{Mg}_{1,727}\text{Fe}_{0,273}\text{SiO}_4$ и алюмосиликатов $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{51}$. Фазы, содержащие примеси, присутствующие в незначительных количествах (Ti, V, P, Cu и т. д.), не идентифицировали, хотя на дифрактограмме ещё существуют интерференционные линии, не относящиеся к какой-либо из шести обнаруженных фаз.

Проведён анализ фаз, содержащих железо. Большой интерес представляют металлические частицы, состоящие из α - и γ -твёрдых растворов, которые отделены друг от друга чёткой границей раздела. Внутри каждой из этих фаз зёрнистая структура и большеугловые границы не выявляются, а могут наблюдаться системы параллельных пересекающихся “полос – балок”, характеризующих видманштеттову структуру метеоритов. В отличие от α и γ фаз более твёрдые сульфиды представляют собой конгломераты зёрен с чётко выраженными большеугловыми границами и часто контактирующие с Fe – Ni частицами.

Литература

1. «Chelyabinsk». Meteoritical Bulletin Database. The Meteoritical Society. – <http://www.lpi.usra.edu/meteor/metbull.php.code=57165>
2. Ученые УрФУ провели исследования метеорита «Чебаркуль». – Екатеринбург: УрФУ, 2013. – <http://urfu.ru/home/press/news/article/uchenye-urfu-proveli-predvaritelnye-issledovaniya-met/>
3. Челябинский метеорит: минеральный состав: на рус. яз. – Новосибирск: ИГМ СО РАН, 2013. – Режим доступа: <http://www.igm.nsc.ru/Menu/NewsDetails.aspx.newsId=45>
4. Челябинский метеорит: состав хондр: на рус. яз. / В.В. Шарыгин, Н.С. Карманов, Т.Ю. Тимина и др. – Новосибирск: ИГМ СО РАН, 2013. – <http://www.igm.nsc.ru/Menu/NewsDetails.aspx.newsId=50>
5. Челябинский метеорит: минералогия зоны оплавления: на рус. яз. / В.В. Шарыгин, Н.С. Карманов, Т.Ю. Тимина и др. – Новосибирск: ИГМ СО РАН, 2013. – <http://www.igm.nsc.ru/Menu/NewsDetails.aspx.newsId=47>
6. Порошковая дифракционная картотека (PDF-2) Объединённого комитета по порошковым дифракционным стандартам “International Centre For Diffraction Data” (ICPDS) // Swarthmore: Pennsylvania USA.
7. Кринов, Е.А. Метеориты / Е.А. Кринов // Большая Советская энциклопедия: в 30 т. Т. 16. – М.: Совет. энцикл., 1974. – С. 149–151.

Гойхенберг Юрий Нафтулович – доктор технических наук, профессор кафедры физического металловедения и физики твердого тела, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: main@physmet.susu.ac.ru

Михайлов Геннадий Георгиевич – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: vic@fizhim.susu.ac.ru

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

Карева Надежда Титовна – кандидат технических наук, доцент кафедры физического металловедения и физики твердого тела, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: main@physmet.susu.ac.ru

INVESTIGATION OF STRUCTURE AND PHASE COMPOSITION OF THE CHELYABINSK METEORITE

Yu.N. Goykhenberg, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, main@physmet.susu.ac.ru.

G.G. Mikhailov, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, vic@fizchim.susu.ac.ru.

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

N.T. Kareva, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, main@physmet.susu.ac.ru.

Six principal phases are found in the meteorite: three Fe – Ni solid solutions with different crystal lattices and nickel concentrations (α -kamacite with 3.5–5.5 at. % Ni, γ -taenite with 38–43 at. % Ni and ordered Fe – Ni phase with the cubic lattice), iron sulphides $\text{Fe}_{1-x}\text{S}_x$, olivine $\text{Mg}_{1.727}\text{Fe}_{0.273}\text{SiO}_4$ and aluminum silicates $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{51}$. Metallic particles contain α and γ solid solutions separated by distinct interfaces. High-angle boundaries within both phases are not revealed. Unlike α and γ phases harder sulphides are present as aggregates of grains with well-defined high-angle boundaries.

Keywords: meteorite, phase composition, crystal lattice, metallic particles, high-angle boundaries, solid solutions.

References

1. «Chelyabinsk». Meteoritical Bulletin Database, The Meteoritical Society. Available at: <http://www.lpi.usra.edu/meteor/metbull.php.code=57165>
2. Uchenye UrFU proveli issledovaniya meteorita «Chebarkul» [UrFU Scientists investigate meteorite «Chebarkul»]. Available at: <http://urfu.ru/home/press/news/article/uchenye-urfu-proveli-predvaritelnye-issledovaniya-met/>
3. Chelyabinskiy meteorit: mineral'nyy sostav: na rus. yaz. [Chelyabinsk meteorite: mineral composition: in Russian language]. Available at: <http://www.igm.nsc.ru/Menu/NewsDetails.aspx.newsid=45>
4. Sharygin V.V., Karmanov N.S., Timina T.Yu., Tomilenko A.A., Podgornyy N.M. Chelyabinskiy meteorit: sostav hondr: na rus. yaz. [Chelyabinsk meteorite: composition of chondrules: in Russian language]. Available at: <http://www.igm.nsc.ru/Menu/NewsDetails.aspx.newsid=50>
5. Sharygin V.V., Karmanov N.S., Timina T.Yu., Tomilenko A.A., Podgornyy N.M., Smirnov S.Z. Chelyabinskiy meteorit: mineralogiya zony oplavleniya: na rus. yaz. [Chelyabinsk meteorite: melt area mineralogy: in Russian language]. Available at: <http://www.igm.nsc.ru/Menu/NewsDetails.aspx.newsid=47>
6. Powder Diffraction File Database «PDF-2», International Centre For Diffraction Data (ICPDS) //Swarthmore: Pennsylvania, USA. Available to purchase at <http://www.icdd.com/products/pdf2.htm>
7. Krinov E.A. Meteority. Bol'shaya Sovetskaya entsiklopediya: in 30 t. T.16 [Meteorites. Big Soviet encyclopedia, v.16] Moscow: Sovet. entsikl., 1974, pp. 149–151.

Поступила в редакцию 14 июня 2013 г.

ВЛИЯНИЕ АНИОНОВ НА КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СТАЛИ Ст3 В СУЛЬФАТНЫХ СРЕДАХ.

СООБЩЕНИЕ 1. ТЕРМОДИНАМИКА

А.Г. Тюрин, А.И. Бирюков

Построены сечения диаграммы потенциал – pH системы «сталь Ст3 – H_2SO_4 – H_2O ». Анализируются термодинамические особенности влияния сульфат-ионов на коррозионно-электрохимическое поведение стали.

Ключевые слова: сталь Ст3, сульфатные среды, диаграмма электрохимического равновесия, коррозионно-электрохимическое поведение.

Введение

Универсальной моделью для определения поверхностных фаз при коррозии сталей и сплавов являются диаграммы потенциал – pH [1]. Метод построения таких диаграмм электрохимического равновесия многокомпонентных металлических и смешанных систем предложен в работе [2].

Диаграмма электрохимического равновесия стали Ст3 в сильноокислых сульфатных растворах построена авторами в работе [3]. Общая диаграмма потенциал – pH стали включает в себя как составляющие равновесные диаграммы для всех возможных фазовых составляющих стали Ст3: феррита (α -фаза (Fe)), цементита $(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{C}$, включений сульфида марганца MnS и кремнезема SiO_2 .

Активности компонентов ферритной фазы стали Ст3 при 25 °C составляют [3]: $a_{\text{Fe}(\alpha)} \approx 0,985$; $a_{\text{Mn}(\alpha)} \approx 0,0247$; $a_{\text{Si}(\alpha)} \approx 4,0 \cdot 10^{-26}$ (стандартное состояние – чистый компонент с о.ц.к. решеткой). Марганец в решетке цементита Fe_3C может замещать практически все атомы железа. Активности компонентов смешанного карбида $(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{C}$ приняты равными их мольным долям (идеальное приближение). Это допущение достаточно корректно, поскольку экспериментальные данные об активностях компонентов отсутствуют, а их изменение в пределах порядка величин практически не сказывается на значениях электродных потенциалов [2].

В настоящей работе диаграмма электрохимического равновесия стали Ст3 обобщена на всю возможную область pH существования сульфатных сред. Диаграмма потенциал – pH системы SO_4^{2-} – H_2O при 25 °C, 1 бар (воздух) и $a_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,1$ моль/л представлена на рис. 1.

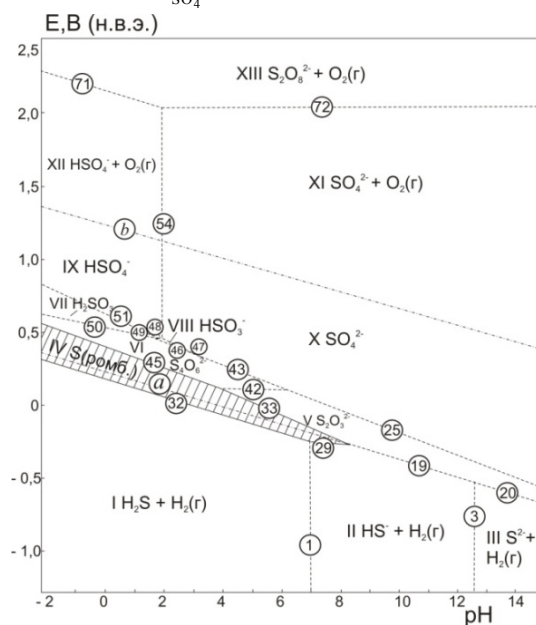
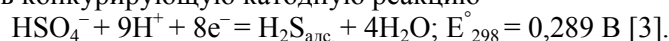


Рис. 1. Диаграмма E–pH системы SO_4^{2-} – H_2O при 25 °C, давлении 1 бар (воздух) и $a_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,1$ моль/л

На ней можно выделить 13 основных областей преобладания фаз и фазовых составляющих системы. В зависимости от pH раствора и потенциала на поверхности стали Ст3 могут протекать катодные реакции восстановления сульфат- или гидросульфат-ионов до сернистой кислоты H_2SO_3 , гидросульфит-ионов HSO_3^- , тетратионат-ионов $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, тиосульфат-ионов $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, свободной серы $\text{S}_{(\text{ромб})}$, сероводородной кислоты H_2S , гидросульфид-ионов HS^- , и сульфид-ионов S^{2-} , и анодные реакции окисления сульфат- SO_4^{2-} и гидросульфат-ионов HSO_4^- до персульфат-ионов $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

Потенциалы коррозии (саморастворения) стали Ст3 в сернокислых растворах при температурах 25 – 80°C изменяются в пределах от –0,3 до –0,23 В (н.в.э.) [3], что приходится на область термодинамической устойчивости сероводородной кислоты (области I на рис.1). Поэтому, наряду с водородным электродом (линия а), при коррозии стали в сильноокислых сульфатных растворах необходимо учитывать конкурирующую катодную реакцию



Однако это явление, возможность «серной» пассивации стали (заштрихованная область IV на рис. 1), образование сульфидов железа и марганца на стали Ст3 и их конкурирующее влияние с оксидами целиком игнорируется в предлагаемых кинетических моделях [4–11] растворения железа и стали в сульфатных растворах.

Результаты расчетов и их обсуждение

Основные химические и электрохимические равновесия в системе «сталь Ст3 – SO_4^{2-} – H_2O » при 25 °С, давлении 1 бар (воздух) и $a_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,1$ моль/л, $a_i = 10^{-3}$ моль/л (ионов железа, марганца и кремния), рассчитанные по термодинамическим данным [2, 3, 12], представлены в таблице. Диаграмма электрохимического равновесия феррита стали Ст3 в сульфатных средах приведена на рис. 2.

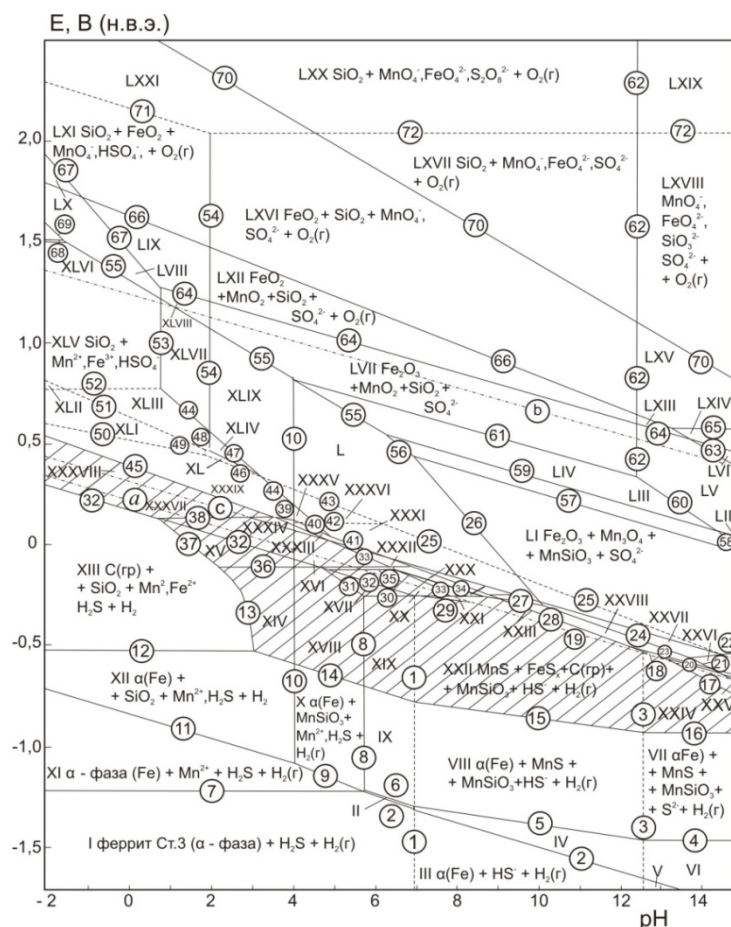


Рис. 2. Диаграмма E–pH системы феррит Ст3 (α-фазы) – SO_4^{2-} – H_2O при 25 °С, давлении 1 бар (воздух) и $a_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,1$ моль/л и $a_i = 10^{-3}$ моль/л (негидратированная форма оксидов)

На ней можно выделить 71 область преобладания различных фаз и фазовых составляющих системы: I – феррит СтЗ (α -фаза (Fe)) + H_2S + $H_2(g)$; II – феррит СтЗ (α -фаза (Fe)) + $MnSiO_3$ + H_2S + $H_2(g)$; III – (α -фаза (Fe)) + HS^- + $H_2(g)$; IV – (α -фаза (Fe)) + $MnSiO_3$ + HS^- + $H_2(g)$; V – (α -фаза (Fe)) + S^{2-} + $H_2(g)$; VI – (α -фаза (Fe)) + $MnSiO_3$ + S^{2-} + $H_2(g)$; VII – (α -фаза (Fe)) + $MnSiO_3$ + MnS + S^{2-} + $H_2(g)$; VIII – (α -фаза (Fe)) + $MnSiO_3$ + MnS + HS^- + $H_2(g)$; IX – (α -фаза (Fe)) + $MnSiO_3$ + MnS + H_2S + $H_2(g)$; X – (α -фаза (Fe)) + $MnSiO_3$ + Mn^{2+} , H_2S + $H_2(g)$; XI – (α -фаза (Fe)) + Mn^{2+} , H_2S + $H_2(g)$; XII – (α -фаза (Fe)) + SiO_2 + Mn^{2+} , H_2S + $H_2(g)$; XIII – $C_{(rp.)}$ + SiO_2 + Mn^{2+} , Fe^{2+} , H_2S + $H_2(g)$; XIV – $C_{(rp.)}$ + SiO_2 + FeS_x ($1 \leq x \leq 1,105$) + Mn^{2+} , H_2S + $H_2(g)$; XV – $C_{(rp.)}$ + SiO_2 + FeS_x ($1 \leq x \leq 1,105$) + Mn^{2+} , Fe^{2+} , H_2S + $H_2(g)$; XVI – $C_{(rp.)}$ + $S(помб.)$ + $MnSiO_3$ + FeS_2 + Mn^{2+} , Fe^{2+} ; XVII – $C_{(rp.)}$ + $MnSiO_3$ + FeS_x + MnS_2 + Mn^{2+} , H_2S + $H_2(g)$; XVIII – $C_{(rp.)}$ + $MnSiO_3$ + FeS_x + Mn^{2+} , H_2S + $H_2(g)$; XIX – $C_{(rp.)}$ + $MnSiO_3$ + FeS_x + MnS + H_2S + $H_2(g)$; XX – $C_{(rp.)}$ + $MnSiO_3$ + $S(помб.)$ + FeS_x + MnS_2 + Mn^{2+} ; XXI – $C_{(rp.)}$ + $MnSiO_3$ + $S(помб.)$ + FeS_x + MnS + $H_2(g)$; XXII – $C_{(rp.)}$ + $MnSiO_3$ + FeS_x + MnS + HS^- + $H_2(g)$; XXIII – $C_{(rp.)}$ + $MnSiO_3$ + FeS_x + MnS + $S_2O_3^{2-}$ + $H_2(g)$; XXIV – $C_{(rp.)}$ + $MnSiO_3$ + FeS_x + MnS + S^{2-} + $H_2(g)$; XXV – $C_{(rp.)}$ + $MnSiO_3$ + Fe_3O_4 + MnS + S^{2-} + $H_2(g)$; XXVI – $C_{(rp.)}$ + $MnSiO_3$ + Fe_2O_3 + $HMnO_2^-$, $S_2O_3^{2-}$; XXVII – $C_{(rp.)}$ + $MnSiO_3$ + Fe_2O_3 + Mn_3O_4 + $S_2O_3^{2-}$; XXVIII – $C_{(rp.)}$ + $MnSiO_3$ + Fe_2O_3 + MnS + $S_2O_3^{2-}$; XXIX – $C_{(rp.)}$ + $MnSiO_3$ + FeS_x + MnS + $S_2O_3^{2-}$; XXX – $C_{(rp.)}$ + FeS_x + Mn^{2+} , $S_2O_3^{2-}$; XXXI – $MnSiO_3$ + Fe_2O_3 + Mn^{2+} , $S_2O_3^{2-}$; XXXII – $C_{(rp.)}$ + $MnSiO_3$ + FeS_2 + Mn^{2+} , $S_2O_3^{2-}$; XXXIII – $MnSiO_3$ + Mn^{2+} , Fe^{2+} , $S_2O_3^{2-}$; XXXIV – SiO_2 + FeS_2 + Mn^{2+} , $S_4O_6^{2-}$; XXXV – $MnSiO_3$ + Mn^{2+} , Fe^{2+} , $S_4O_6^{2-}$; XXXVI – $MnSiO_3$ + Fe_2O_3 + Mn^{2+} , $S_4O_6^{2-}$; XXXVII – $C_{(rp.)}$ + $S(помб.)$ + SiO_2 + Mn^{2+} , Fe^{2+} ; XXXVIII – $S(помб.)$ + SiO_2 + Mn^{2+} , Fe^{2+} ; XXXIX – SiO_2 + Fe^{2+} , Mn^{2+} , $S_4O_6^{2-}$; XL – SiO_2 + Fe^{2+} , Mn^{2+} , HSO_3^- ; XLI – SiO_2 + Fe^{2+} , Mn^{2+} , H_2SO_3 ; XLII – SiO_2 + Fe^{3+} , Mn^{2+} , H_2SO_3 ; XLIII – SiO_2 + Fe^{2+} , Mn^{2+} , HSO_4^- ; XLIV – SiO_2 + Fe^{2+} , Mn^{2+} , SO_4^{2-} ; XLV – SiO_2 + Mn^{2+} , Fe^{3+} , HSO_4^- ; XLVI – SiO_2 + Mn^{3+} , Fe^{3+} , HSO_4^- ; XLVII – SiO_2 + Fe_2O_3 + Mn^{2+} , HSO_4^- ; XLVIII – SiO_2 + Fe_2O_3 + MnO_2 + HSO_4^- ; XLIX – SiO_2 + Fe_2O_3 + Mn^{2+} , SO_4^{2-} ; L – $MnSiO_3$ + Fe_2O_3 + Mn^{2+} , SO_4^{2-} ; LI – $MnSiO_3$ + Fe_2O_3 + Mn_3O_4 + SO_4^{2-} ; LII – Fe_2O_3 + Mn_2O_3 + SiO_3^{2-} , SO_4^{2-} ; LIII – $MnSiO_3$ + Fe_2O_3 + Mn_2O_3 + SO_4^{2-} ; LIV – $MnSiO_3$ + Fe_2O_3 + MnO_2 + SO_4^{2-} ; LV – Fe_2O_3 + MnO_2 + SiO_3^{2-} , SO_4^{2-} ; LVI – Fe_2O_3 + MnO_4^{2-} , SiO_3^{2-} , SO_4^{2-} ; LVII – SiO_2 + Fe_2O_3 + MnO_2 + SO_4^{2-} ; LVIII – SiO_2 + MnO_2 + Fe^{3+} , HSO_4^- + $O_2(r)$; LIX – SiO_2 + MnO_2 + FeO_2 + HSO_4^- + $O_2(r)$; LX – SiO_2 + Fe^{3+} , MnO_4^- , HSO_4^- + $O_2(r)$; LXI – SiO_2 + FeO_2 + MnO_4^- , HSO_4^- ; LXII – SiO_2 + FeO_2 + MnO_2 + SO_4^{2-} + $O_2(r)$; LXIII – FeO_2 + MnO_2 + SiO_3^{2-} , SO_4^{2-} + $O_2(r)$; LXIV – FeO_2 + MnO_4^{2-} , SiO_3^{2-} , SO_4^{2-} + $O_2(r)$; LXV – FeO_2 + MnO_4^- , SiO_3^{2-} , SO_4^{2-} + $O_2(r)$; LXVI – SiO_2 + FeO_2 + MnO_4^- , SO_4^{2-} ; LXVII – SiO_2 + MnO_4^- , FeO_4^{2-} , SO_4^{2-} + $O_2(r)$; LXVIII – MnO_4^- , FeO_4^{2-} , SiO_3^{2-} , SO_4^{2-} + $O_2(r)$; LXIX – MnO_4^- , FeO_4^{2-} , SiO_3^{2-} , $S_2O_8^{2-}$ + $O_2(r)$; LXX – SiO_2 + MnO_4^- , FeO_4^{2-} , $S_2O_8^{2-}$ + $O_2(r)$; LXXI – SiO_2 + FeO_2 + MnO_4^- , $S_2O_8^{2-}$ + $O_2(r)$.

Основные химические и электрохимические равновесия в системе «сталь СтЗ – H_2SO_4 – H_2O » при 25 °С, давлении 1 бар (воздух) и $a_{so_4^{2-}} = 0,1$ моль/л, $a_i = 10^{-3}$ моль/л

Обозначение линии	Электродная реакция	Равновесный потенциал, В, или pH раствора
a	$2H^+ + 2e^- = H_2(g)$; $P_{H_2} \approx 5 \cdot 10^{-7}$ бар	0,186 – 0,0591pH
b	$O_2(g) + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$; $P_{O_2} \approx 0,21$ бар	1,219 – 0,0591pH
c	$C(гp.) + 4H^+ + 4e^- = CH_4(g)ж$; $P_{CH_4} \approx 5 \cdot 10^{-7}$ бар	0,318 – 0,0591pH
Феррит (α -фаза(Fe))		
1	$H_2S = HS^- + H^+$	pH 6,99
3	$HS^- = S^{2-} + H^+$	pH 12,60
8	$MnS + 2H^+ = Mn^{2+} + 2H_2S$	pH 5,73
13	$FeS_x + 2xH^+ = Fe^{2+} + xH_2S$; $1 \leq x \leq 1,105$	pH 8,945/x – 5,9
17	$400Fe_3O_4 + 663S^{2-} + 3200H^+ + 1874e^- = 1200FeS_{1,105} + 1600H_2O$	0,772 – 0,1009pH
18	$400Fe_3O_4 + 663S_2O_3^{2-} + 7178H^+ + 5852e^- = 1200FeS_{1,105} + 3589H_2O$	0,396 – 0,0725pH
19	$S_2O_3^{2-} + 8H^+ + 8e^- = 2HS^- + 3H_2O$	0,223 – 0,0591pH
20	$S_2O_3^{2-} + 6H^+ + 8e^- = 2S^{2-} + 3H_2O$	0,022 – 0,0443pH

Продолжение таблицы

Обозначение линии	Электродная реакция	Равновесный потенциал, В, или pH раствора
21	$2 \text{HMnO}_2^- + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 12\text{H}^+ + 8e^- = 2\text{MnS} + 7\text{H}_2\text{O}$	0,6445 – 0,08865pH
22	$\text{Mn}_3\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = 3\text{HMnO}_2^- + \text{H}^+$	-0,975 – 0,0295pH
23	$3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$	0,231 – 0,0591pH
24	$2\text{Mn}_3\text{O}_4 + 3\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 34\text{H}^+ + 28e^- = 6\text{MnS} + 17\text{H}_2\text{O}$	0,414 – 0,0718pH
25	$2\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8e^- = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 5\text{H}_2\text{O}$	0,544 – 0,0739pH
26	$\text{Mn}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 2e^- = 3\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	2,079 – 0,2364pH
27	$2\text{Mn}^{2+} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 8e^- = \text{MnS} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,135 – 0,0443pH
28	$200\text{Fe}_2\text{O}_3 + 221\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2526\text{H}^+ + 2084e^- = 400\text{FeS}_{1,105} + 1263\text{H}_2\text{O}$	0,384 – 0,0716pH
29	$\text{S(помб)} + \text{H}^+ + 2e^- = \text{HS}^-$	-0,0355 – 0,0295pH
30	$\text{MnS}_2 + \text{Mn}^{2+} + 2e^- = 2 \text{MnS}$	-0,249
31	$\text{MnS}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{S}$	0,428 – 0,1182pH
32	$\text{S(помб)} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{S}$	0,172 – 0,0591pH
33	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4e^- = 2\text{S(помб)} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,453 – 0,08865pH
34	$\text{Mn}^{2+} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 6e^- = \text{MnS}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	0,772 – 0,1009pH
35	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{S(помб)} + 2e^- = \text{MnS}_2$	-0,119
36	$221\text{FeS}_2 + 179\text{Fe}^{2+} + 358e^- = 400\text{FeS}_{1,105}$	-0,1135
37	$\text{FeS}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{S}$	0,207 – 0,1182pH
38	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{S(помб)} + 2e^- = \text{FeS}_2$	0,136
39	$2\text{Fe}^{2+} + \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 12\text{H}^+ + 14e^- = 2\text{FeS}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	0,385 – 0,0665pH
40	$\text{Fe}^{2+} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4e^- = \text{FeS}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	0,477 – 0,08865pH
41	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 18\text{H}^+ + 14e^- = 2\text{FeS}_2 + 9\text{H}_2\text{O}$	0,415 – 0,076pH
42	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2e^- = 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0,1095
43	$4\text{SO}_4^{2-} + 20\text{H}^+ + 14e^- = \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 10\text{H}_2\text{O}$	0,606 – 0,0844pH
44	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,909 – 0,1773pH
45	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 12\text{H}^+ + 10e^- = 4\text{S(помб)} + 6\text{H}_2\text{O}$	0,385 – 0,0709pH
46	$4\text{HSO}_3^- + 8\text{H}^+ + 6e^- = \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$	0,596 – 0,0788pH
47	$\text{SO}_4^{2-} + 3\text{H}^+ + 2e^- = \text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	0,632 – 0,08865pH
48	$\text{HSO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	0,575 – 0,0591pH
49	$\text{H}_2\text{SO}_3 = \text{HSO}_3^- + \text{H}^+$	pH 1,85
50	$4\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 6e^- = \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$	0,5235 – 0,0394pH
51	$\text{HSO}_4^- + 3\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0,630 – 0,08865pH
52	$\text{Fe}^{2+} + e^- = \text{Fe}^{3+}$	0,771
53	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ = 2\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	pH 0,779
54	$\text{HSO}_4^- = \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$	pH 1,94
55	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,3145 – 0,1182pH
56	$\text{Mn}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{Mn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	1,667 – 0,1773pH
57	$3\text{Mn}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^- = 3\text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$	0,846 – 0,0591pH
59	$2\text{MnO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0,926 – 0,0591pH
62	$\text{SiO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	pH 12,44
63	$\text{MnO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	2,1605 – 0,1182pH
64	$2\text{FeO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1,315 – 0,0591pH
65	$\text{MnO}_4^- + e^- = \text{MnO}_4^{2-}$	0,588
66	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e^- = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,636 – 0,0788pH
67	$\text{FeO}_2 + 4\text{H}^+ + e^- = \text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,453 – 0,2364pH
68	$\text{Mn}^{3+} + e^- = \text{Mn}^{2+}$	1,510
69	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + e^- = \text{Mn}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,117 – 0,2364pH

Обозначение линии	Электродная реакция	Равновесный потенциал, В, или pH раствора
70	$FeO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- = FeO_2 + 2H_2O$	2,584 – 0,1182pH
71	$S_2O_8^{2-} + 2H^+ + 2e^- = 2HSO_4^-$	2,1525 – 0,0591pH
72	$S_2O_8^{2-} + 2e^- = 2SO_4^{2-}$	2,0395
Феррит стали Ст3		
2	$MnSiO_3 + 6H^+ + 6e^- = Si(\alpha) + Mn(\alpha) + 3H_2O$; $a_{Mn(\alpha)} \approx 0,025$; $a_{Si(\alpha)} \approx 4,0 \cdot 10^{-26}$	– 0,888 – 0,0591pH
4	$MnS + 2e^- = Mn(\alpha) + S^{2-}$; $a_{Mn(\alpha)} \approx 0,025$	– 1,461
5	$MnS + H^+ + 2e^- = Mn(\alpha) + HS^-$; $a_{Mn(\alpha)} \approx 0,025$	– 1,0897 – 0,0285pH
6	$MnS + 2H^+ + 2e^- = Mn(\alpha) + H_2S$; $a_{Mn(\alpha)} \approx 0,025$	– 0,883 – 0,0591pH
7	$Mn^{2+} + 2e^- = Mn(\alpha)$; $a_{Mn(\alpha)} \approx 0,025$	– 1,222
10	$MnSiO_3 + 2H^+ = Mn^{2+} + SiO_2 + H_2O$	pH 4,05
11	$SiO_2 + 4H^+ + 4e^- = Si(\alpha) + 2H_2O$; $a_{Si(\alpha)} \approx 4,0 \cdot 10^{-25}$	– 0,841 – 0,0591pH
12	$Fe^{2+} + 2e^- = Fe(\alpha)$; $a_{Fe(\alpha)} \approx 0,985$	– 0,529
14	$FeS + 2H^+ + 2e^- = H_2S + Fe(\alpha)$; $a_{Fe(\alpha)} \approx 0,985$	– 0,351 – 0,0591pH
15	$FeS + H^+ + 2e^- = HS^- + Fe(\alpha)$; $a_{Fe(\alpha)} \approx 0,985$	– 0,557 – 0,0295pH
16	$FeS + 2e^- = S^{2-} + Fe(\alpha)$; $a_{Fe(\alpha)} \approx 0,985$	– 0,930
58	$Mn_2O_3 + 2SiO_3^{2-} + 6H^+ + 2e^- = 2MnSiO_3 + 3H_2O$	2,658 – 0,1773pH
60	$MnO_2 + SiO_3^{2-} + 4H^+ + 2e^- = MnSiO_3 + 2H_2O$	1,8105 – 0,1182pH
61	$SiO_2 + MnO_2 + 2H^+ + 2e^- = MnSiO_3 + H_2O$	1,075 – 0,0591pH
Цементит стали Ст3		
12*	$Fe^{2+} + 2e^- = Fe(\alpha)$; $a_{Fe(\alpha)} \approx 1$	– 0,529
14*	$FeS + 2H^+ + 2e^- = H_2S + Fe(\alpha)$; $a_{Fe(\alpha)} \approx 1$	– 0,351 – 0,0591pH
15*	$FeS + H^+ + 2e^- = HS^- + Fe(\alpha)$; $a_{Fe(\alpha)} \approx 1$	– 0,557 – 0,0295pH
16*	$FeS + 2e^- = S^{2-} + Fe(\alpha)$; $a_{Fe(\alpha)} \approx 1$	– 0,930
73	$3MnS + C(rp) + 6e^- = Mn_3C + 3S^{2-}$	– 1,518
74	$MnS + 2e^- = Mn(\alpha) + S^{2-}$; $a_{Mn(\alpha)} \approx 1$	– 1,508
75	$3MnS + C(rp) + 3H^+ + 6e^- = Mn_3C + 3HS^-$	– 1,146 – 0,0295pH
76	$MnS + H^+ + 2e^- = Mn(\alpha) + HS^-$; $a_{Mn(\alpha)} \approx 1$	– 1,136 – 0,0295pH
77	$3MnS + C(rp) + 6H^+ + 6e^- = Mn_3C + 3H_2S$	– 0,939 – 0,0591pH
78	$MnS + 2H^+ + 2e^- = Mn(\alpha) + H_2S$; $a_{Mn(\alpha)} \approx 1$	– 0,929 – 0,0591pH
79	$3Mn^{2+} + C(rp) + 6e^- = Mn_3C$	– 1,278
80	$Mn^{2+} + 2e^- = Mn()$	– 1,268
81	$3FeS + C(rp) + 6e^- = Fe_3C + 3S^{2-}$	– 0,9625
82	$3FeS + C(rp) + 3H^+ + 6e^- = Fe_3C + 3HS^-$	– 0,5895 – 0,0295pH
83	$3FeS + C(rp) + 6H^+ + 6e^- = Fe_3C + 3H_2S$	– 0,3835 – 0,0591pH
84	$3Fe^{2+} + C(rp) + 6e^- = Fe_3C$	– 0,5615
Включения сульфида марганца (MnS)		
74	$MnS + 2e^- = S^{2-} + Mn(\alpha(Mn))$; $a_{Mn(\alpha)} = 1$	– 1,508
76	$MnS + H^+ + 2e^- = HS^- + Mn(\alpha(Mn))$; $a_{Mn(\alpha)} = 1$	– 1,136 – 0,0295pH
78	$MnS + 2H^+ + 2e^- = H_2S + Mn(\alpha(Mn))$; $a_{Mn(\alpha)} = 1$	– 0,929 – 0,0591pH
80	$Mn^{2+} + 2e^- = Mn(\alpha(Mn))$; $a_{Mn(\alpha)} = 1$	– 1,268
Включения кремнезема		
85	$SiO_2 + 4H^+ + 4e^- = Si(A) + 2H_2O$; $a_{Si(A)} = 1$	– 0,857 – 0,0591pH
86	$SiO_3^{2-} + 6H^+ + 4e^- = Si(A) + 3H_2O$; $a_{Si(A)} = 1$	– 0,499 – 0,0591pH

Содержание кремния (0,2 мас. %) и марганца (0,5 мас. %) в стали Ст3 недостаточно, чтобы совместно (MnSiO_3) или раздельно (SiO_2 , Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , MnO_2) образовывать сплошную оксидную пассивационную пленку. То же самое касается сульфидов марганца (MnS и MnS_2) и возможности образования ими сплошной сульфидной пассивационной пленки.

В присутствии MnS оксид марганца (II) на диаграмме неустойчив. Аналогично практически исчезает магнетит (Fe_3O_4), его область устойчивости XXV ограничена линиями 17, 18 и 23. Таким образом, в сульфидсодержащих средах металлическая матрица стали Ст3 может подвергаться «серной» ($\text{S}_{(\text{ромб})}$, области XXXVII и XXXVIII), серно-сульфидной ($\text{S}_{(\text{ромб})}$, FeS_2 и FeS_x , $1 \leq x \leq 1,105$) или сульфидной (FeS_2 , FeS_x) пассивации, а также оксидной пассивации с образованием (Fe_2O_3 и/или Fe_3O_4). Первая область пассивности достигается системой самопроизвольно при потенциалах коррозии, а вторая (оксидная) – только при анодной поляризации. На рис. 2 штрихом отмечены области «серной», серно-сульфидной и сульфидной пассивности, обеспечиваемые наличием избыточных сульфат-ионов в водном растворе.

Диаграмма электрохимического равновесия цементита $(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{C}$ с сульфатсодержащей средой при 25 °C и $a_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,1$ моль/л приведена на рис. 3. На ней аналогично рис. 2 можно выделить 65 областей преобладания. Также штрихом отмечены области «серной», серно-сульфидной и сульфидной пассивности для смешанного карбида.

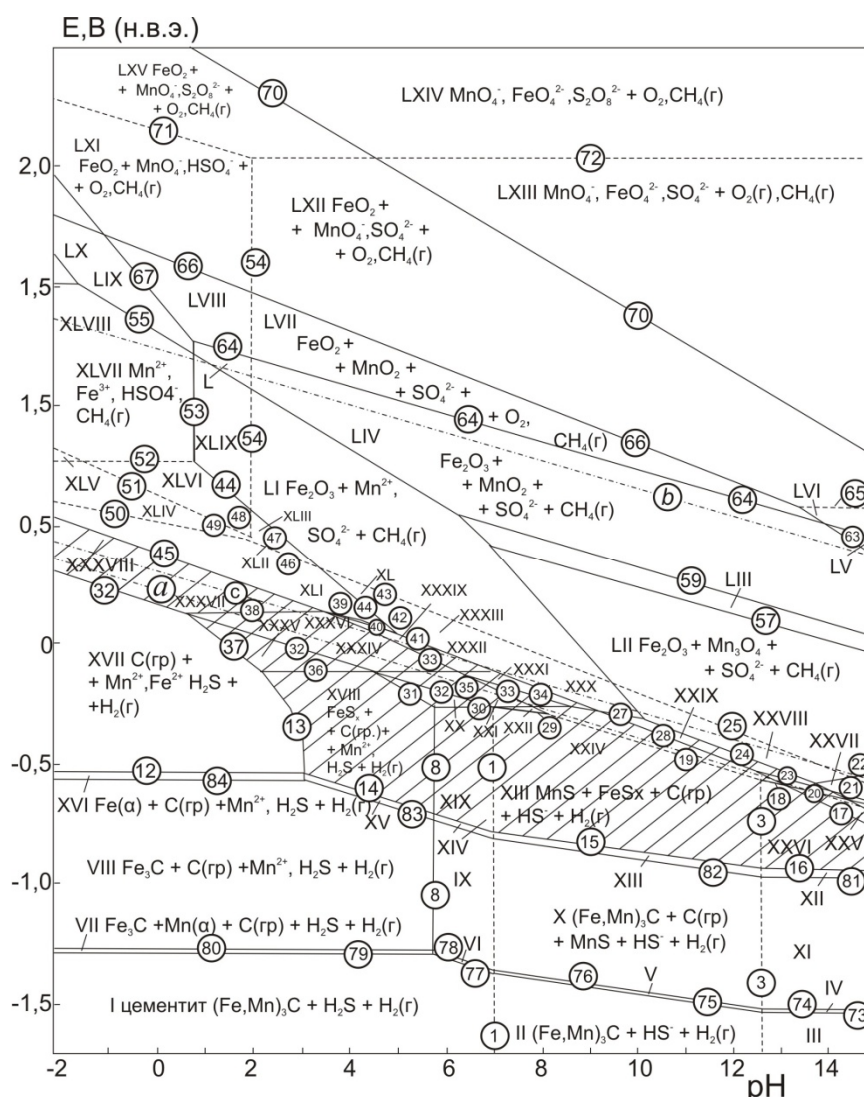


Рис. 3. Диаграмма E–pH системы цементит $(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{C} - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ при 25 °C, давлении 1 бар (воздух) и $a_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,1$ моль/л и $a_i = 10^{-3}$ моль/л (негидратированная форма оксидов)

Как видно из рис. 4, включения сульфидов марганца устойчивы в стали лишь в нейтральных и щелочных средах, в кислых они подвергаются активному растворению.

Самой стабильной фазовой составляющей стали Ст3 являются включения кремнезема. На диаграмме Е – рН они термодинамически устойчивы выше линии 85 и левее линии 62 (см. таблицу). Правее линии 62 и выше линии 86 кремнезем термодинамически неустойчив и растворяется с образованием метасиликат-иона (SiO_3^{2-}).

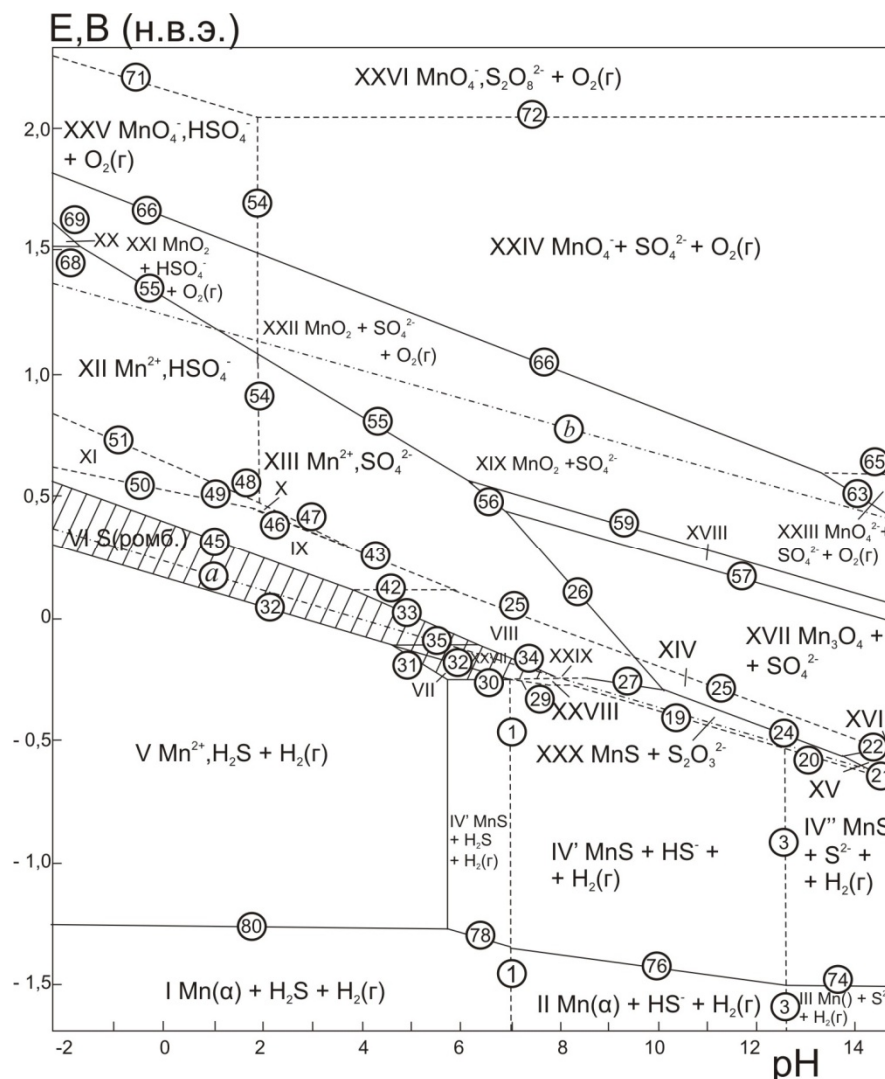


Рис. 4. Диаграмма Е–рН системы включения $\text{MnS} - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C, давлении 1 бар (воздух) и $a_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,1$ моль/л и $a_{\text{Mn}^{2+}} = 10^{-3}$ моль/л (негидратированная форма оксидов)

Заключение

1. Построена диаграмма Е–рН системы «сталь Ст3 – $\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ » при 25 °С.
2. Доказано, что самопроизвольно в сульфатсодержащих средах сталь Ст3 может подвергаться «серной», серно-сульфидной или сульфидной пассивности, а в условиях анодной поляризации – оксидной.

Литература

1. Куров, О.В. К определению поверхностных химических соединений при коррозии сплавов / О.В. Куров // Защита металлов. – 1998. – Т. 34, № 3. – С. 237–244.
2. Тюрин, А.Г. Термодинамика химической и электрохимической устойчивости твердых сплавов железа, хрома и никеля: монография / А.Г. Тюрин. – Челябинск: Изд-во Челяб. гос. ун-та, 2011. – 241 с.

3. Тюрин, А.Г. Диаграмма электрохимического равновесия стали Ст3 в сильноокислых сульфатных растворах / А.Г. Тюрин, А.И. Бирюков // Вестник Казанского национального исследовательского технологического университета. – 2012. – Вып. № 18. – С. 40–45.
4. Колотыркин, Я.М. Об участии анионов в элементарных стадиях электрохимической реакции растворения железа в кислых растворах / Я.М. Колотыркин, Г.М. Флорианович, Л.А. Соколова // Электрохимия. – 1967. – Т. 3, № 11. – С. 1359–1363.
5. Савиткин, И.И. Восстановление водорода на вращающемся дисковом электроде на железе армко в слабоокислых сульфатных растворах / И.И. Савиткин, Н.И. Подобаев // Электрохимия. – 1975. – Т. 10, № 4. – С. 582–583.
6. Томашов, Н.Д. Теория коррозии и коррозионно-стойкие конструкционные сплавы / Н.Д. Томашов, Г.П. Чернова. – М.: Металлургия, 1986. – 200 с.
7. Сухотин, А.М. Физическая химия пассивирующих пленок на железе / А.М. Сухотин. – Л.Химия. – 1989. – 320 с.
8. Киш, Л. Кинетика электрохимического растворения металлов / Л. Киш. – М.: Мир, 1990. – 272 с.
9. Киш, Л. Моделирование влияния среды на анодное растворение металлов / Л. Киш // Электрохимия. – 2000. – Т. 36, № 10. – С. 1191–1196.
10. Подобаев, Н.И. Уточненная схема механизма анодного растворения железа в кислых сульфатных растворах / Н.И. Подобаев, О.В. Кривохвостова // Защита металлов. – 2003. – Т. 39. – № 2. – С. 213–216.
11. Плетнев, М.А. Кооперативные эффекты в задаче о кислотной коррозии металлов / М.А. Плетнев, С.М. Решетников // Защита металлов. – Т. 40, № 5. – С. 513–521.
12. Николайчук, П.А. Термодинамика химической и электрохимической устойчивости медно-никелевых сплавов / П.А. Николайчук, А.Г. Тюрин // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2012. – Т. 48, № 4. – С. 398–412.

Тюрин Александр Георгиевич – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической и физической химии, Челябинский государственный университет. 454021, г. Челябинск, ул. Бр. Кашириных, 129. E-mail: tag@csu.ru

Бирюков Александр Игоревич – аспирант, кафедра аналитической и физической химии, химический факультет, Челябинский государственный университет. 454021, г. Челябинск, ул. Бр. Кашириных, 129. E-mail: st4857@yandex.ru

Bulletin of the South Ural State University
Series "Chemistry"
2013, vol. 5, no. 3, pp. 36–44

INFLUENCE OF ANIONS ON THE CORROSION-ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF STEEL St3 IN SULPHATE MEDIA. REPORT 1. THERMODYNAMICS

A.G. Tyurin, Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, Russian Federation, tag@csu.ru

A.I. Birukov, Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, Russian Federation, st4857@yandex.ru

Sections of the diagram "potential – pH" for the system "Steel St3 – H₂SO₄ – H₂O" have been constructed. The thermodynamic characteristics of sulfate ions influence on the corrosion-electrochemical behavior of steel are analyzed.

Keywords: steel St3, sulfate media, diagram of electrochemical equilibrium, corrosion-electrochemical behavior.

References

1. Kurov O.V. Determination of surface chemical compounds in the corrosion of alloys [K opredeleniju poverhnostnyh himicheskikh soedinenij pri korrozii splavov]. *Zashhita metallov*, 1998, vol. 34, no. 3, pp. 237–244.
2. Turin A.G. *Termodinamika himicheskoj i jelektrohimicheskoj ustojchivosti tverdyh splavov zheleza, hroma i nikelja: monografija* [Thermodynamics of chemical and electrochemical stability of hard alloys of iron, chromium and nickel: Monograph]. Cheljabinsk, Izd-vo Cheljab. gos. un-ta, 2011. 241 p.
3. Turin A.G., Biryukov A.I. Diagram of the electrochemical equilibrium in Article 3 are highly acidic sulfate solutions [Diagramma jelektrohimicheskogo ravnovesija stali St.3 v sil'nokislyh sul'fatnyh rastvorah] / A. G. Tjurin // *Vestnik Kazanskogo Nacional'nogo Issledovatel'skogo tehnologicheskogo universiteta*, 2012, vol. 18, pp. 40–45.
4. Kolotykin Ya. M., Florianovich G.M., Sokolova L.A. Participation anions elementary stages of the electrochemical reaction of iron dissolution in acidic [Ob uchastii anionov v jelementarnyh stadijah jelektrohimicheskoj reakcii rastvorenija zheleza v kislyh rastvorah]. *Elektrohimija*, 1967, vol. 3, no. 11, pp. 1359–1363.
5. Savitkin I.I., Podobaeв N.I. Recovery of hydrogen on a rotating disk electrode for Armco iron in weakly acidic sulfate solutions [Vosstanovlenie vodoroda na vrashhajushhemsja diskovom jelektrode na zheleze armko v slabokislyh sul'fatnyh rastvorah]. *Elektrohimija*, 1975, vol. 10, no. 4, pp. 582–583.
6. Tomashov N.D., Chernova G.P. *Teorija korrozii i korroзионно-stojkie konstrukcionnye splavy* [The theory of corrosion and corrosion-resistant structural alloys]. Moskva, 1986. 200 p.
7. Suhotin A.M. *Fizicheskaja himija passivirujushhih plenok na zheleze* [Physical Chemistry of the passivating film on iron]. Leningrad, 1989. 320 p.
8. Kish L. *Kinetika jelektrohimicheskogo rastvorenija metallov* [The kinetics of the electrochemical dissolution of metals]. Moscow, 1990. 272 p.
9. Kish L. Modeling the influence of environment on the anodic dissolution of metals [Modelirovanie vlijanija sredy na anodnoe rastvorenije metallov]. *Elektrohimija*, 2000, vol. 36, no. 10, pp. 1191–1196.
10. Podobaeв N.I., Krivohvostova O.V. The updated scheme of the mechanism of anodic dissolution of iron in acid sulfate solutions [Utochnennaja shema mehanizma anodnogo rastvorenija zheleza v kislyh sul'fatnyh rastvorah]. *Zashhita metallov*, 2003, vol. 39, no. 2, pp. 213–216.
11. Pletnev M.A., Reshetnikov S.M. Cooperative effects in the problem of acid corrosion of metals [Kooperativnye jeffekty v zadache o kislotnoj korrozii metallov], *Zashhita metallov*, vol. 40, no. 5, pp. 513–521.
12. Nikolajchuk P.A., Turin A.G. [Termodinamika himicheskoj i jelektrohimicheskoj ustojchivosti medno-nikelevykh splavov], *Fizikohimija poverhnosti i zashhita materialov*, 2012, vol. 48, no. 4, pp. 398–412.

Поступила в редакцию 17 июня 2013 г.

ВЛИЯНИЕ АНИОНОВ НА КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СТАЛИ Ст3 В СУЛЬФАТНЫХ СРЕДАХ. СООБЩЕНИЕ 2. ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ

А.Г. Тюрин, А.И. Бирюков

Потенциодинамическим методом исследовано коррозионно-электрохимическое поведение стали Ст3 в сульфатсодержащих растворах при 25 °С, $C(\text{SO}_4^{2-}) = 0,1$ моль/л и pH 0,08; 0,66; 1,66; 4; 6,6; 8,5 и 11,5. Сопоставление поляризационных кривых с диаграммой электрохимического равновесия стали позволило разобраться в особенностях коррозионного состояния стали в исследуемом диапазоне pH и потенциалов поляризации.

Ключевые слова: сталь Ст3, сульфатсодержащие водные растворы, поляризационные кривые, диаграммы $E - pH$.

Введение

Во второй половине XX века получил развитие метод исследования коррозии металлов и сплавов с помощью поляризационных диаграмм потенциал – pH [1–4]. Ранее [5] этот термин объединял воображаемые кривые двух электродов гальванического элемента, проведенные от равновесных потенциалов реакций для иллюстрации гипотез о распределении ЭДС между сопротивлениями разных процессов. Стоило, однако, воспринять корродирующий металл как единый электрод, независимо от наличия на поверхности каких-либо неоднородностей, на котором статистически одновременно, независимо и сопряженно протекают анодная и катодная реакции, составляющие процесс коррозии металла [6], как потенциостатическая (потенциодинамическая) анодная кривая стала «коррозионным паспортом» материала в данной среде [7].

Поляризационная диаграмма потенциал – pH реагирует на электродные потенциалы появления новых фаз и фазовые переходы на поверхности металлов, указывая границы начала и конца фазовых превращений. Поэтому поляризационные диаграммы имеют все признаки фазовых диаграмм состояния. Сечениями поляризационных диаграмм при заданном pH выступают поляризационные кривые. Для идентификации фазовых превращений на потенциодинамических поляризационных кривых их совмещают с соответствующими равновесными диаграммами потенциал – pH, что было освещено этими же авторами в предыдущем сообщении.

В работе представлены результаты экспериментального исследования влияния pH на области фазовых превращений на поверхности стали Ст3 в сульфатсодержащих средах.

Методика эксперимента

В соответствии с ГОСТ 380-94, сталь Ст3 имеет следующий химический состав (мас. %): 0,2 С; 0,5 Мн; 0,2 Si; ост. Fe. В стали обнаружены фазы: феррит (α -фаза (Fe)), цементит $(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{C}$. При термодинамическом анализе коррозионно-электрохимического поведения стали в качестве самостоятельных фаз учтены также неметаллические включения: сульфидные MnS и оксидные SiO_2 .

Исследования проводили с помощью квазистационарных поляризационных измерений при стандартной температуре. Эксперименты осуществлялись в классической трехэлектродной ячейке ЯСЭ-2 со стационарным электродом из стали Ст3 на потенциостате IPC Pro MF в широком диапазоне потенциалов (–1,5) – (+1,7) В (с.в.э.) со скоростью развертки 1 мВ/с.

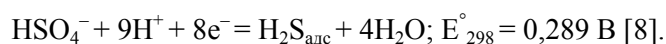
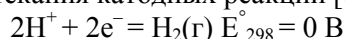
Интервал pH 0,08 – 11,5 в объеме электролита моделировали с помощью растворов H_2SO_4 , NaOH марки «х.ч.» и Na_2SO_4 марки «ч.д.а.». Содержание сульфат-ионов ($C_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,1$ моль/л) регулировали за счет изменения количества сульфата натрия. Значения pH растворов определяли с помощью pH-метра – милливольтметра.

В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод. Все значения потенциалов приведены относительно стандартного водородного электрода. Рабочий электрод из стали Ст3 с рабочей поверхностью 9 мм² армировали эпоксидной смолой. Перед из-

мерениями поверхность механически обрабатывали наждачной бумагой, обезжировали этиловым спиртом и промывали дистиллированной водой. Для получения воспроизводимой поверхности электрод перед началом измерений катодно поляризовывали при потенциале – 1,5 В в течение 10 минут.

Результаты и их обсуждение

При коррозии стали состав и, в частности, pH приэлектродного слоя электролита меняются по отношению к исходному (объемному). Для оценки величины изменения pH приэлектродного слоя при снятии поляризационной кривой был проведен специальный эксперимент. Рабочий электрод из стали Ст3 подключался к потенциостату IPC Pro MF, на котором снималась поляризационная кривая в стандартном режиме. Синхронно с ней с помощью стандартного стеклянного электрода на расстоянии порядка 0,5 мм от поверхности металла измеряли pH приэлектродного слоя. В качестве электролита использовали раствор 20 % H₂SO₄. Результаты синхронных измерений приведены на рис. 1. Как видно, при катодной поляризации pH приэлектродного слоя возрастает примерно в 4 раза за счет протекания катодных реакций [8]:



Вопрос участия сероводорода в катодном процессе на железе и формирования на нем фазовой пленки FeS в кислых сульфатных растворах получил экспериментальное подтверждение в работе [9]. В области анодной поляризации pH раствора не меняется. Таким образом, в процессе снятия поляризационных кривых на стали pH приповерхностного слоя возрастает по сравнению с исходным объемным значением. Этот прирост pH, по-видимому, тем больше, чем меньше его исходное значение, т. е. в более кислых средах.

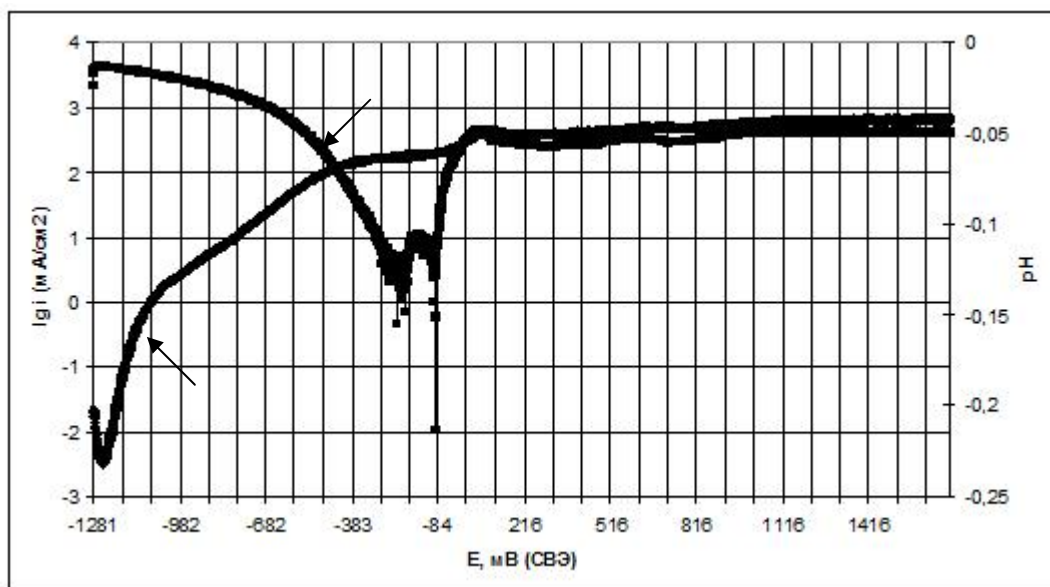


Рис. 1. Потенциодинамическая (1 мВ/с) поляризационная кривая стали Ст3 (1) и синхронное изменение pH приэлектродного слоя (2) в 20 %-й H₂SO₄ при 25 °C

Поляризационные кривые стали Ст3 в растворах с 0,1 М концентрацией гидросульфат- или сульфат-ионов при разных исходных (объемных) значениях pH представлены на рис. 2–6. Стационарный (коррозионный) потенциал стали Ст3 в кислых средах (рис. 2–4) составляет порядка – 0,15 В и смещается в отрицательную область с ростом pH (рис. 5, 6). Перегибы на катодных участках кривых обусловлены процессами окисления марганца и кремния (Mn²⁺, SiO₂, MnSiO₃). Как видно из диаграммы электрохимического равновесия, после стационарного потенциала восходящий участок анодной поляризационной кривой связан с образованием слоев сульфида железа FeS_x и FeS₂, дефектность которых растет с ростом потенциала, а скорость коррозии возрастает. На рис. 2 и 3 в сильноокислых средах мы захватываем область серной пассивности (S_(ромб)), где

защитные свойства серно-сульфидной пленки возрастают с ростом ее толщины. При больших pH (рис. 4–5), где невозможно выпадение самородной серы, область солевой (сульфидной) пассивности не имеет нисходящей ветви, дефектность сульфидного слоя растет с потенциалом, и растет анодный ток. Далее мы попадаем в области устойчивости тетратионат- и тиосульфат-ионов, где сульфиды железа и марганца теряют устойчивость, растворяются, и при дальнейшей анодной поляризации ($E = 0,55–0,75$ В) на стали возникает оксидная пленка на основе Fe_2O_3 [10]. Перехода стали в транспассивное состояние не достигается.

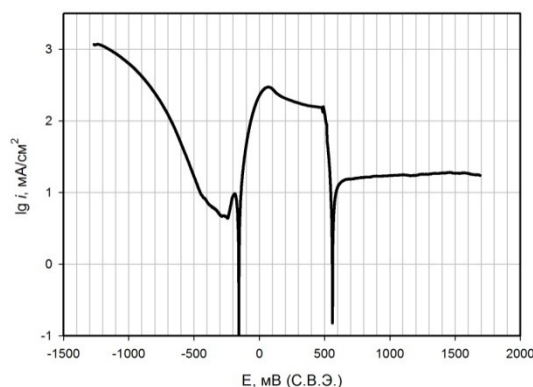


Рис. 2. Потенциодинамическая (1 мВ/с) поляризационная кривая стали Ст3 в растворе с 0,1 М концентрацией гидросульфат-ионов при pH = 0,08

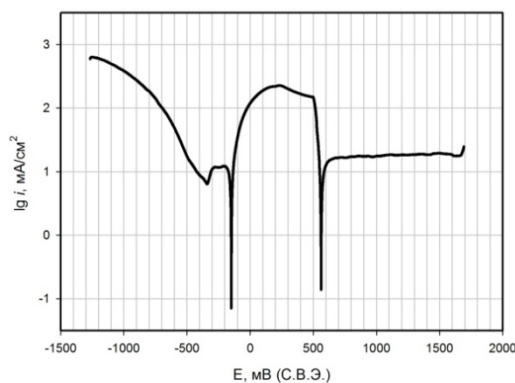


Рис. 3. Потенциодинамическая (1 мВ/с) поляризационная кривая стали Ст3 в растворе с 0,1 М концентрацией гидросульфат-ионов при pH = 0,66

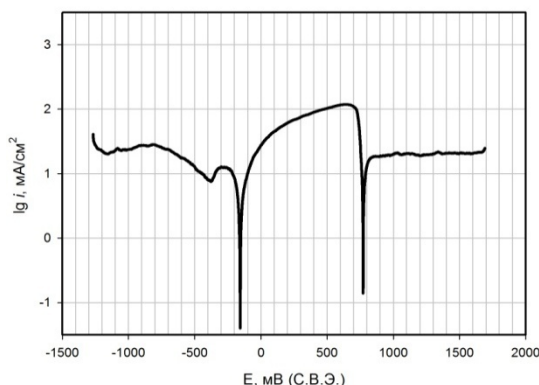


Рис. 4. Потенциодинамическая (1 мВ/с) поляризационная кривая стали Ст3 в растворе с 0,1 М концентрацией гидросульфат-ионов при pH = 1,66

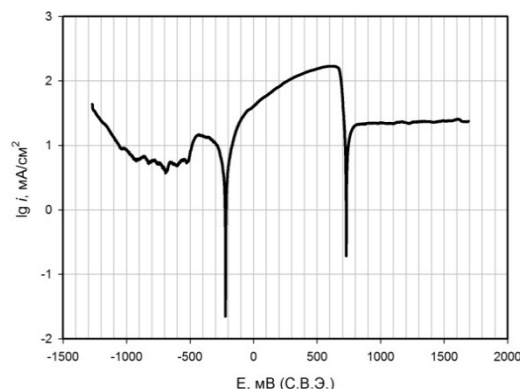


Рис. 5. Потенциодинамическая (1 мВ/с) поляризационная кривая стали Ст3 в растворе с 0,1 М концентрацией гидросульфат-ионов при pH = 6,6

В сильнощелочной среде (рис. 6) практически все фазы стали Ст3 теряют термодинамическую устойчивость: кремнезем растворяется с образованием гидрометасиликат- ($HSiO_3^-$) и метасиликат-ионов (SiO_3^{2-}), марганец легко переходит в манганат- (MnO_4^{2-}) и перманганат-ионы (MnO_4^-), оксиды и сульфид железа гидролизуются, поэтому поляризационная кривая, характеризующая диффузионный режим процесса, имеет такой размытый вид.

На рис. 7 представлены фотографии поверхности стали Ст3 после выдержки в растворе H_2SO_4 , концентрацией 50%, в течение 10 минут при комнатной температуре, полученные с помощью растрового электронного микроскопа.

На рис. 7, а и 7, б представлен внешний вид поверхности при увеличениях 500 и 2000 соответственно. На поверхности видны образования продуктов коррозии, размером около 5 мкм, скопившиеся по краям рисок и царапин, оставшихся после зачистки образца абразивным материалом. Слой данных образований неравномерный и неоднородный.

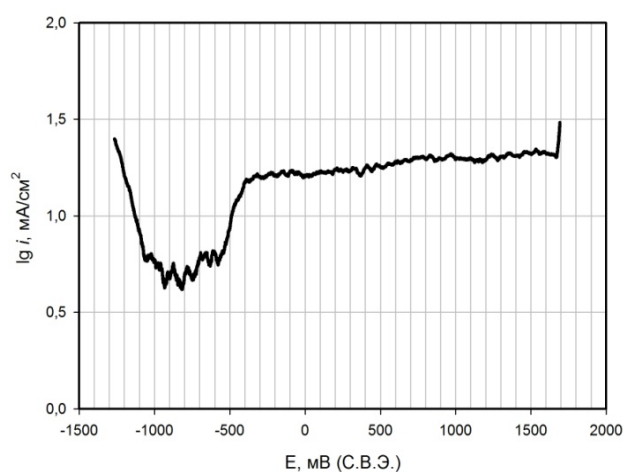


Рис. 6. Потенциодинамическая (1 мВ/с) поляризационная кривая стали Ст3 в растворе с 0,1 М концентрацией гидросульфат-ионов при pH = 11,5

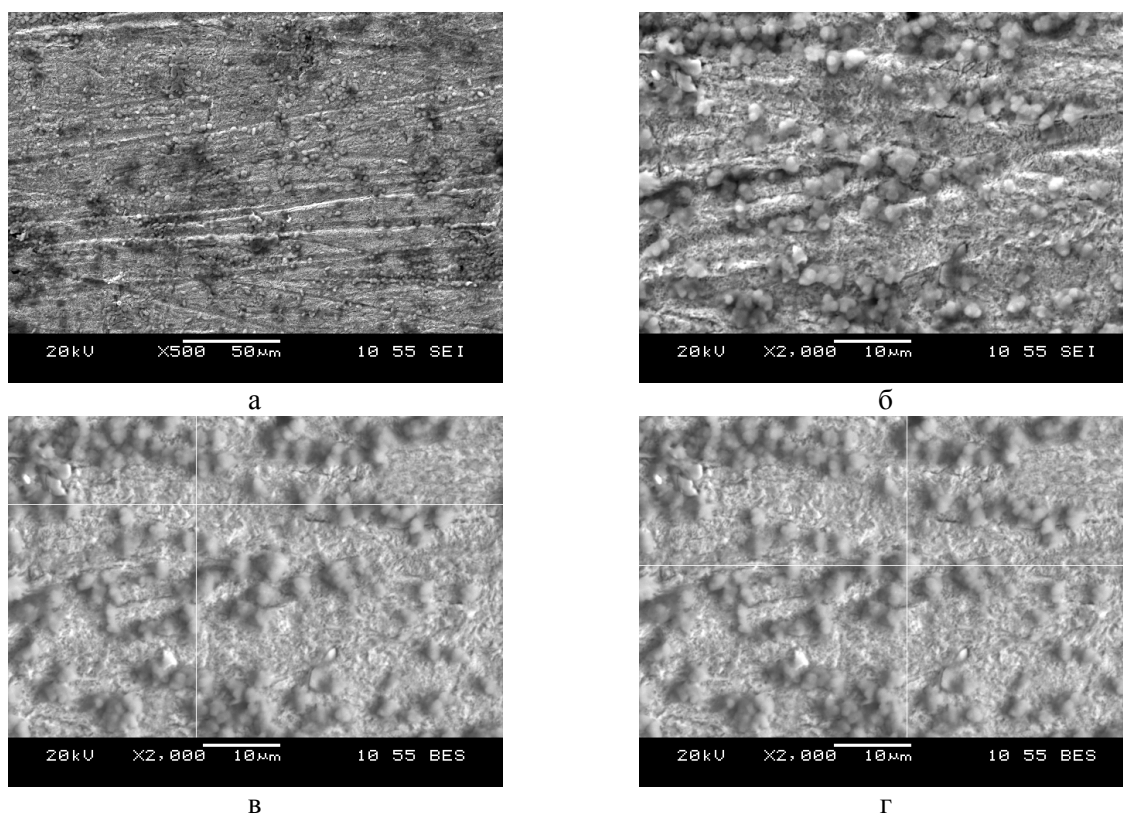


Рис. 7. Микрофотографии поверхности стали Ст3 после выдержки в растворе H_2SO_4

На рис. 7, в и 7, г пересечением линий отмечены места, для которых определен элементный состав. Так, на рис. 7 в между двумя линиями образований продуктов коррозии содержание железа составляет 99 %. Элементный состав продуктов коррозии, на рис. 7, г, представлен следующими элементами: Fe (47 %), S (15 %) и др.

Таким образом, первичные продукты коррозии стали Ст3 в растворах серной кислоты представляют собой округлые образования, неравномерно распределённые по поверхности стали, располагающиеся в наиболее активных, с точки зрения коррозионного воздействия участках – рисках и царапинах.

Заключение

1. Исследовано влияние pH на коррозионно-электрохимическое поведение стали Ст3 в сульфатсодержащих растворах при 25 °C и $C_{\text{SO}_4^{2-}} \sim 0,1$ моль/л.

2. Сопоставление поляризационных кривых с диаграммой электрохимического растворения стали Ст3 позволило идентифицировать области фазовых превращений на потенциодинамических кривых.

3. Подтверждено, что оксидной пассивации стали предшествует солевая пассивация. Однако она имеет не сульфатную ($\text{FeSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), а серно-сульфидную природу ($\text{S}_{(\text{ромб})}$) и сульфиды железа, марганца).

Литература

1. Pourbaix, M. Experimental determination of potential – pH diagrams / M. Pourbaix // Corrosion – NACE. – 1970. – V. 26. – P. 431–438.
2. Фрейман, Л.И. Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите / Л.И. Фрейман, В.А. Макаров, И.Е. Брыскин. – Л.: Химия, 1972. – 240 с.
3. Lennon, S.J. The experimental determination of potential – pH diagrams for the Ni – H_2O and low alloy steel – H_2O systems / S.J. Lennon, F.P.A. Robinson // Corrosion Science. – 1986. – V. 26, № 12. – P. 985–1007.
4. Куров, О.В. К определению поверхностных химических соединений при коррозии сплавов / О. В. Куров // Защита металлов. – 1998. – Т. 34, № 3. – С. 237–244.
5. Улиг, Г. Коррозия металлов: пер. с англ. / Г. Улиг. – М.: Металлургия, 1968. – 308 с.
6. Колотыркин, Я.М. Электрохимические аспекты коррозии металлов / Я.М. Колотыркин // Защита металлов. – 1975. – Т. 11, № 6. – С. 675–686.
7. Новаковский, В.М. Истоки идей. Некоторые этапы и мотивы научного творчества Я.М. Колотыркина / В.М. Новаковский // Защита металлов. – 1991. – Т. 27, № 4. – С. 532–545.
8. Справочник по электрохимии / под. ред. А.М. Сухотина. – Л.: Химия, 1981. – 488 с.
9. Подобаев, Н.И. Об участии сероводорода в катодном процессе на железе в кислых средах / Н.И. Подобаев, О.Г. Баринов // Защита металлов. – 2000. – Т. 36, № 2. – С. 203–205.
10. Сухотин, А.М. Физическая химия пассивирующих пленок на железе / А.М. Сухотин. – Л.: Химия, 1989. – 320 с.

Тюрин Александр Георгиевич – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической и физической химии, Челябинский государственный университет. 454021, г. Челябинск, ул. Бр. Кашириных, 129. E-mail: tag@csu.ru

Бирюков Александр Игоревич – аспирант, кафедра аналитической и физической химии, химический факультет, Челябинский государственный университет. 454021, г. Челябинск, ул. Бр. Кашириных, 129. E-mail: st4857@yandex.ru

Bulletin of the South Ural State University
Series "Chemistry"
2013, vol. 5, no. 3, pp. 45–50

**INFLUENCE OF ANIONS ON THE CORROSION-ELECTROCHEMICAL
BEHAVIOR OF STEEL St3 IN SULPHATE MEDIA.
REPORT 2. POLARIZATION MEASUREMENTS**

A.G. Tyurin, Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, Russian Federation, tag@csu.ru

A.I. Birukov, Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, Russian Federation, st4857@yandex.ru

Corrosion-electrochemical behavior of steel St3 in sulfate-containing solutions has been investigated at 25°C, $C(\text{SO}_4^{2-}) = 0.1 \text{ mol/L}$, and pH 0.08; 0.66; 1.66; 4; 6.6; 8.5 and 11.5. Comparison of the polarization curves with the diagram of electrochemical equilibrium has offered a clearer understanding of the corrosion state peculiarities of steel within the investigated range of pH and potential polarization.

Keywords: steel St3, sulfate-containing aqueous solutions, polarization curves, diagrams $E - \text{pH}$.

References

1. Pourbaix M. Experimental determination of potential – pH diagrams. *Corrosion – NACE*. 1970. Vol. 26. pp. 431–438.
2. Frejman L.I., Makarov V.A., Bryskin I.E. *Potenciostaticheskie metody v korrozionnyh issledovaniyah i jelektrohimicheskoy zashhite* [Potentiostatic methods in the study of corrosion and electrochemical protection]. Leningrad, Himija. 1972. 240 p.
3. Lennon S.J., Robinson F.P.A. The experimental determination of potential – pH diagrams for the Ni – H₂O and low alloy steel – H₂O systems. *Corrosion Science*. 1986, vol. 26, no. 12, pp. 985–1007.
4. Kurov O.V. Determination of surface chemical compounds in the corrosion of alloys [K opredeleniju poverhnostnyh himicheskikh soedinenij pri korrozii splavov]. *Zashhita metallov*, 1998, vol. 34, no. 3, pp. 237–244.
5. Ulig G. *Korroziya metallov* [Metal corrosion]. Moscow, Metallurgija, 1968, 308 p.
6. Kolotyркин Ya.M. Electrochemical aspects of corrosion of metals [Jelektrohimicheskie aspekty korrozii metallov]. *Zashhita metallov*, 1975, vol. 11, no. 6, pp. 675–686.
7. Novakovskij V.M. The origins of ideas. Some stages and motives of scientific creativity Y.M. Kolotyркин [Istoki idej. Nekotorye jetapy i motivy nauchnogo tvorchestva Ja. M. Kolotyркина]. *Zashhita metallov*, 1991, vol. 27, no. 4, pp. 532–545.
8. Suhotin A.M. *Spravochnik po jelektrohimii* [Handbook of Electrochemistry]. Leningrad, Himija, 1981, 488 p.
9. Podobaev N.I. *The participation of hydrogen sulfide in the cathodic process in iron in acidic medium* [Ob uchastii serovodoroda v katodnom processe na zheleze v kislyh sredah]. *Zashhita metallov*, 2000, vol. 36, no. 2, pp. 203–205.
10. Suhotin A.M. *Fizicheskaja himija passivirujushhih plenok na zheleze* [Physical Chemistry of the passivating film on iron]. Leningrad, Himija, 1989, 320 p.

Поступила в редакцию 17 июня 2013 г.

Краткие сообщения

УДК 544.31+546.4

ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ГАЗООБРАЗНЫХ ДВУХЗАРЯДНЫХ КАТИОНОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

А.Г. Рябухин, О.Н. Груба

Показано, что изменения энтальпий образования газообразных двухзарядных катионов щелочноземельных металлов равны энтальпиям электромагнитного взаимодействия «ядро-электрон» в соответствии с разработанной ранее моделью.

Ключевые слова: энтальпия образования, катион, электрон, потенциал ионизации, электромагнитное взаимодействие.

В работе [1] на примере щелочных металлов показано, что изменение энтальпии образования катиона металла равно энтальпии электромагнитного взаимодействия «ядро-электрон» и обратно пропорционально ионному радиусу.

Рассмотрим возможность применения модели к двухзарядным катионам щелочноземельных металлов. Ca–Ra – «полные аналоги», обладающие электронным строением $[(n-2)s^2p^6(n-1)s^2p^6]$.

По определению

$$\Delta_f H^\circ(\text{Me}^{2+}, \text{г}) = \Delta_f H^\circ(\text{Me}^0, \text{г}) + F \sum^2 I + 2\Delta H^\circ[\bar{e}, \text{г}]. \quad (1)$$

Здесь $F = 96,48456 \cdot 10^3$ Кл·моль⁻¹ – постоянная Фарадея; I – потенциал ионизации, эВ; $\Delta H^\circ(\bar{e}, \text{г}) = 6,1965$ – молярная энтальпия электронного газа [2].

В соответствии с моделью [2]

$$\Delta_f H^\circ(\text{Me}^{2+}, \text{г}) = \Delta H_0 + \Delta H_{\text{вз}} = 83,581726 z_K^2 z_A^2 f_1 + 103,19053 A_M (\text{к.ч.}) z_K z_A f_2 r_{\text{Me}^{2+}}^{-1}. \quad (2)$$

Для полных электронных аналогов – щелочноземельных металлов (Ca–Ra):

$$f_1 = \alpha_{\text{ОЦК}} \cdot \alpha_{\text{ГЦК}} + \alpha_{\text{прим}} = \frac{\sqrt{3}}{3} \cdot \frac{\sqrt{2}}{3} + 1 = 1,272166.$$

$$f_2 = \alpha_{\text{ОЦК}} \cdot \alpha_{\text{ГЦК}} = \frac{3\sqrt{2}}{4} \cdot (\sqrt{2} - 1) = 0,139340.$$

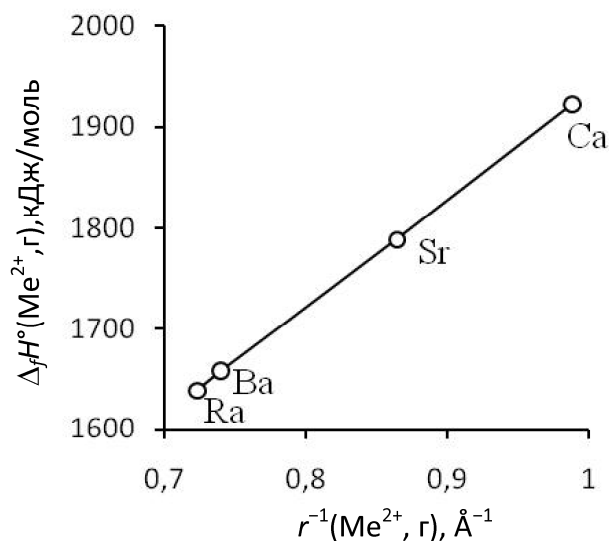
Уравнение (2) для щелочноземельных металлов принимает вид

$$\Delta_f H^\circ(\text{Me}^{2+}, \text{г}) = 850,638 + 1088,0571 r_{\text{Me}^{2+}}^{-1}. \quad (3)$$

Исходные данные и результаты расчетов приведены в таблице и на рисунке.

Стандартная энтальпия образования (СЭО) газообразных двухзарядных катионов щелочноземельных металлов

Me $r(\text{Me}^{2+})$, [2]	$\Delta_f H^\circ(\text{Me}^0, \text{г})$, [3–5]	$\sum^2 I$, эВ, [3]	$\Delta_f H^\circ(\text{Me}^{2+}, \text{г})$, ур. (1)	$\Delta_f H^\circ(\text{Me}^{2+}, \text{г})$, ур. (3)
1	2	3	4	5
Ca 1,01202	178,238±1,674	17,98448	1925,856±1,687	1925,772
Sr 1,15779	164,013±0,418	16,72430	1790,043±1,342	1790,408
Ba 1,35105	174,890±4,184	15,25140	1655,335±4,197	1655,980
Ra 1,38269	136,950±2,092	15,42620	1637,733±2,169	1637,551
Mg 0,71864	148,950±1,255	22,68137	2349,745±1,279	2364,608



Зависимость энтальпии образования $\Delta_f H^\circ(\text{Me}^{2+}, \text{г})$ полных аналогов ЩЗМ от их обратных радиусов

Сравнение расчетных и справочных значений стандартных энтальпий образования катионов щелочноземельных металлов в газообразном состоянии (колонки 4 и 5 таблицы) показывает их хорошее согласие, что подтверждает адекватность модели.

Для «связующего» элемента — Mg (электронное строение иона $\text{Mg}^{2+} 1s^2 2s^2 2p^6$;) структурные функции f_1 и f_2 имеют иные численные значения.

В таблице (строка 5) помещены справочные величины и результаты расчетов для газообразного магния по уравнениям (1) и (3). Как и следовало ожидать, расчет по уравнению (3) дает величину, не согласующуюся с экспериментом — уравнение (1).

Проведенные вычисления подтверждают возможность с помощью использованной модели уточнять величины вторых потенциалов ионизации, так как для ряда элементов они измерены с малой точностью.

Заключение

1. На примере двухзарядных катионов щелочноземельных металлов в газовой фазе подтверждена адекватность разработанной ранее модели о зависимости энтальпии образования катионов от энтальпии электромагнитного взаимодействия в соответствии с законом Кулона.
2. Подтверждена целесообразность предложенного деления групп Периодической системы на «начальные», «связующие» элементы и «полные аналоги», руководствуясь электронным строением катионов со степенью окисления, равной номеру группы.

Литература

1. Груба, О.Н. Энтальпия электромагнитного взаимодействия, потенциал ионизации и энтальпия образования катиона / О.Н. Груба, Н.В. Германюк, А.Г. Рябухин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». — 2013. — Т. 5, № 2. — С. 21–25.
2. Рябухин, А.Г. Эффективные ионные радиусы. Энтальпия кристаллической решетки. Энтальпия гидратации ионов: монография / А.Г. Рябухин. — Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2000. — 115 с.
3. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Спр. изд. / под ред. В.Н. Кондратьева. — М.: Наука, 1974. — 351 с.
4. Киреев, В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций / В.А. Киреев. — М.: Химия, 1970. — 519 с.
5. Свойства элементов: Справочник / под ред. Г.В. Самсонова. — М.: Металлургия, 1975. — Ч. 1. — 599 с.

Рябухин Александр Григорьевич — доктор химических наук, профессор, кафедра физической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: ryabukhin@inbox.ru

Груба Оксана Николаевна — кандидат химических наук, доцент, кафедра неорганической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: grox73@mail.ru

FORMATION ENTHALPY OF DOUBLY CHARGED CATIONS OF ALKALINE-EARTH METALS IN GAS PHASE

A.G. Ryabukhin, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, ryabukhin@inbox.ru

O.N. Gruba, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, grox73@mail.ru

In accordance with the previously developed model it is shown that the formation enthalpy changes of doubly charged cations of alkaline-earth metals in a gas phase are equal to the enthalpy of the «nucleus-electron» electromagnetic interaction.

Keywords: enthalpy of formation, cation, electron, ionization potential, electromagnetic interaction.

References

1. Gruba O.N., Germanjuk N.V., Rjabuhin A.G. Enthalpy electromagnetic interaction, the ionization potential and the enthalpy of cationic [Jental'pija jelectromagnitnogo vzaimodejstvija, potencial ionizacii i jental'pija obrazovanija kationa]. *Vestnik JuUrGU. Serija «Himija» [Bulletin of the South Ural State University. Series «Chemistry»]*. 2013, Vol. 5, no. 2, pp. 21–25.

2. Rjabuhin A.G. *Jeffektivnye ionnye radiusy. Jental'pija kristallicheskoj reshetki. Jental'pija gidratcii ionov: monografija* [Effective Ionic Radii. Enthalpy of the Crystal Lattice. Enthalpy of Hydration of Ions: Monograph]. Chelyabinsk, SUSU Publ., 2000. 115 p.

3. Energy Required to Break Chemical Bonds. The Ionization Potentials and Electron Affinities. RB / Ed. VN Kondratiev. [*Jenergija razryva himich eskih svjazej. Potencialy ionizacii i srodstvo k jelektro-nu. Spr. izd. / Pod red. V.N. Kondrat'eva*]. Moscow, Nauka Publ., 1974. 351 p.

4. Kireev V.A. *Metody prakticheskikh raschetov v termodinamike himicheskikh reakcij* [Methods of Practical Calculations in Thermodynamics of Chemical Reactions]. Moscow, Publ. Chemistry, 1970. 519 p.

5. Properties of Elements: RB / Ed. G.V. Samsonov [*Svojstva jelementov: Spravochnik / pod red. G.V. Samsonova*]. Moscow, Publ. Metallurgy, Part 1, 1975. 599 p.

Поступила в редакцию 24 мая 2013 г.

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

1. В редакцию предоставляется электронная (MS Word 2003) и печатная версии статьи на русском языке, экспертное заключение о возможности опубликования работы в открытой печати, сведения об авторах (Ф.И.О., место работы и должность для всех авторов на русском и английском языках), контактная информация, лицензионный договор (неисключительная лицензия), акт приемки-передачи произведения, согласие на обработку персональных данных. В случае необходимости редакция оставляет за собой право запросить разрешение на опубликование статьи из организации, в которой выполнена работа или работает первый автор.

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

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

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

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

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

7. Плата за публикацию не взимается.

ВЕСТНИК ЮЖНО-УРАЛЬСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

Серия
«ХИМИЯ»

2013, том 5, № 3

Редактор А.Ю. Федерякин
Компьютерная верстка В.Г. Харитоновой

Издательский центр Южно-Уральского государственного университета

Подписано в печать 12.07.2013. Формат 60×84 1/8. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 6,51. Тираж 500 экз. Заказ 282/499.

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