

# ВЕСТНИК

ЮЖНО-УРАЛЬСКОГО № 12 (145)  
ГОСУДАРСТВЕННОГО  
УНИВЕРСИТЕТА 2009

---

СЕРИЯ

«ХИМИЯ»

Выпуск 1

---

Учредитель – ГОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет».

**Редакционная коллегия серии:**

д.х.н., проф. **Ким Д.Г.**

(*отв. редактор*);

д.х.н., проф. **Авдин В.В.**

(*зам. отв. редактора*);

к.х.н., доцент **Мосунова Т.В.**

(*отв. секретарь*);

д.х.н., проф. **Голованов В.И.**,

д.п.н., проф. **Животовская Г.П.**,

д.х.н., проф. **Лыкасов А.А.**,

д.т.н., проф. **Михайлов Г.Г.**,

д.х.н., проф. **Рябухин А.Г.**

Серия основана в 2009 году.

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

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

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

Периодичность выхода – 2 номера в год.

---

## СОДЕРЖАНИЕ

### Неорганическая химия

БЕЛАЯ Е.А., ВИКТОРОВ В.В., РЯБКОВ Ю.И. Последовательность и механизм фазовых превращений при взаимодействии мелкодисперсных оксидов  $TiO_2 - Cr_2O_3$  ..... 4

### Органическая химия

БАРТАШЕВИЧ Е.В., НИКУЛОВ Д.К., ШМАНИНА Е.А., ЛОКТЕВ А.И. Теоретическое исследование межмолекулярных взаимодействий в кристаллах замещенных дисульфиниламиноаренов ..... 10

### Аналитическая химия

ДАНИЛИНА Е.И., БЕЛАЯ Е.А. Фотометрическое определение пероксида водорода по каталитическому действию на щелочной гидролиз ацетилсалицилата ..... 18

### Экологическая химия

ГОФМАН В.Р., НИКОНОВА Е.Л., КАЗАКОВ А.С. Эколого-экономические аспекты химического загрязнения окружающей среды автотранспортом ..... 24

### Физическая химия

НИКИТИН Е.А., БЕЛКАНОВА М.Ю., ЛЫМАРЬ А.А., АВДИН В.В. Изучение структурных особенностей цирконогелей квантово-химическим и ИК-спектроскопическим методами ..... 32

КОСТИН А.В., МОСТАЛЫГИНА Л.В., ФИЛИСТЕЕВ О.В., БУХТОЯРОВ О.И. Особенности сорбции ионов никеля и меди на бентонитовой глине Зырянского месторождения Курганской области ..... 37

МАТВЕЙЧУК Ю.В., ЛЫМАРЬ А.А., АВДИН В.В. Квантово-химическое исследование полимеризации в силикагеле и сополимеризации в гелях ортокремниевой кислоты с гидроксидами иттрия и лантана ..... 42

ЧВАНОВА А.Н., КРАСНЕНКО Т.И., РОТЕРМЕЛЬ М.В., ВИКТОРОВ В.В. Фазовые диаграммы систем  $CaO - Na_2O - MO - V_2O_5$ , ( $M = Zn, Cd$ ) ..... 49

### Химия конденсированного состояния

РЯБУХИН А.Г., ГРУБА О.Н. Кристаллохимия хроматов щелочных и щелочноземельных металлов ..... 55

---

## CONTENTS

### **Inorganic Chemistry**

BELAYA E.A., VIKTOROV V.V. RYABKOV J.I. Sequence and mechanism of phase transformations during interaction of finely dispersed  $\text{TiO}_2 - \text{Cr}_2\text{O}_3$  oxides ..... 4

### **Organic Chemistry**

BARTASHEVICH E.V., NIKULOV D.K., SHMANINA E.A., LOKTEV A.I. Theoretical investigation of intermolecular interactions in crystals of disulfinylaminoarenes ..... 10

### **Analytical Chemistry**

DANILINA E.I., BELAYA E.A. Photometric determination of hydrogen peroxide by its catalytic effect on acetylsalicylate alkaline hydrolysis ..... 18

### **Ecological Chemistry**

HOFFMAN V.R., NIKONOVA E.L., KAZAKOV A.S. Ecologico-economical aspects of chemical pollution of environment by motor transport ..... 24

### **Physical Chemistry**

NIKITIN E.A., BELKANOVA M.Y., LYMAR A.A., AVDIN V.V. Study of structural peculiarities of zirconogels with quantum chemical and IR-spectroscopic methods ..... 32

KOSTIN A. V., MOSTALYGINA L.V., FILISTEYEV O.V., BUKHTOYAROV O.I. Peculiarities of nickel and copper ions sorption on bentonite clay of Zyryansk field in Kurgan region..... 37

MATVEYCHUK Y.V., LYMAR A.A., AVDIN V.V. Quantum chemical investigation of polymerisation in silica gel and co-polymerisation in ortho-silicic acid gels with yttrium and lanthanum hydroxides ..... 42

CHVANOVA A.N., KRASNENKO T.I., ROTERMEL M.V., VIKTOROV V.V. Phase diagrams of  $\text{CaO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{MO} - \text{V}_2\text{O}_5$  systems ( $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}$ ) ..... 49

### **Chemistry of condensed state**

RYUBUKHIN A.G., GRUDA O.N. Crystal chemistry of alkaline and alkali-earth metals chromates ..... 55

# Неорганическая химия

УДК 540.145

## ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ И МЕХАНИЗМ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ $\text{TiO}_2 - \text{Cr}_2\text{O}_3$

*Е.А. Белая, В.В. Викторов, Ю.И. Рябков*

Методами магнетохимического, рентгеноструктурного, термогравиметрического и количественного химического анализов изучена последовательность фазовых превращений при образовании твердых растворов в системе мелкодисперсных оксидов  $\text{TiO}_2 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ . Показано, что при температурах 850–900 °С одновременно идут два процесса: разложение соединений с  $\text{Cr}^{6+}$  и фазовый переход анатаза в рутил.

*Ключевые слова:* фазовые превращения, твердые растворы, диоксид титана, оксид хрома, мелкодисперсные оксиды.

### Введение

Мелкодисперсные системы (МДС) с размером частиц от единиц до сотен нанометров по сравнению с монолитными аналогичными объектами обладают специфическими, уникальными физико-химическими свойствами. Типичными представителями МДС являются мелкодисперсные оксиды  $p$  и  $3d$  металлов. Примером таких мелкодисперсных оксидов является, практически важная для многих отраслей промышленности, система  $\text{TiO}_2 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ . Оксиды  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в мелкодисперсном состоянии обладают рядом уникальных физико-химических свойств, обусловленных их сильно развитой поверхностью и специфическим состоянием приповерхностного слоя кристалликов. В связи с этим исследованию процессов, которые развиваются при взаимодействии мелкодисперсных кристалликов, уделяется большое внимание [1–3].

На практике, как правило, приходится иметь дело с механической смесью мелкодисперсных оксидов  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , а их термообработка при высоких температурах является необходимым этапом во многих технологических процессах. Показано [4–7], что совместный нагрев на воздухе  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  с  $\text{TiO}_2$  или с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  приводит к окислению ионов  $\text{Cr}^{3+}$  до  $\text{Cr}^{6+}$ . При этом наиболее интенсивное окисление происходит при 850 °С с анатазной модификацией диоксида титана [4, 5]. Окисление оксида хрома (III) в присутствии рутила незначительно. Установлено, что добавка оксида хрома (III) существенно снижает температуру и временной интервал фазового перехода анатаза в рутил. Методом магнетохимического и рентгеноструктурного анализов показано [8–10], что твердый раствор  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в  $\text{TiO}_2$  образуется только на основе рутильной модификации. При этом при образовании твердого раствора резко снижается содержание метастабильных соединений с  $\text{Cr}^{6+}$ .

Необходимо отметить, что единого мнения, о причинах окисления  $\text{Cr}^{3+}$  до  $\text{Cr}^{6+}$  в мелкодисперсной системе  $\text{TiO}_2 - \text{Cr}_2\text{O}_3$  не существует. Вопрос о механизме окисления  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в системе также остается открытым.

Данная работа является продолжением и обобщением результатов исследований, полученных нами ранее [4, 5, 8–10].

Целью настоящей работы является исследование последовательности фазовых превращений при взаимодействии мелкодисперсных оксидов  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  во время их совместного прокаливания на воздухе при температурах 600–1200 °С.

### Экспериментальная часть

Образцы для исследования готовили механическим смешением химически чистых оксидов  $\text{TiO}_2$  и  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ . Методы приготовления образцов, методики магнетохимического, рентгеноструктурного, термогравиметрического и количественного химического анализов проводили как и ранее в [4, 5, 8–10].

### Обсуждение результатов

Анализ литературного материала [11, 12], а также полученные нами экспериментальные факты [4, 5, 8–10] позволяют утверждать, что механизм взаимодействия оксидов  $TiO_2$  и  $Cr_2O_3$  в крупнокристаллическом и мелкокристаллическом состоянии существенно различен.

При взаимодействии мелкодисперсных оксидов  $TiO_2 - Cr_2O_3$  на воздухе стадией предшествующей образованию твердых растворов наблюдается стадия частичного окисления  $Cr^{3+}$  до  $Cr^{6+}$ . Состояние иона  $Cr^{6+}$  при температурах 600–850 °С оказывается более устойчивым, тогда как при комнатных температурах более устойчивы ионы  $Cr^{3+}$ . В процессе хранения происходит восстановление  $Cr^{6+}$  до  $Cr^{3+}$  [4, 5, 8], т.е. окислительно-восстановительные процессы носят обратимый характер.

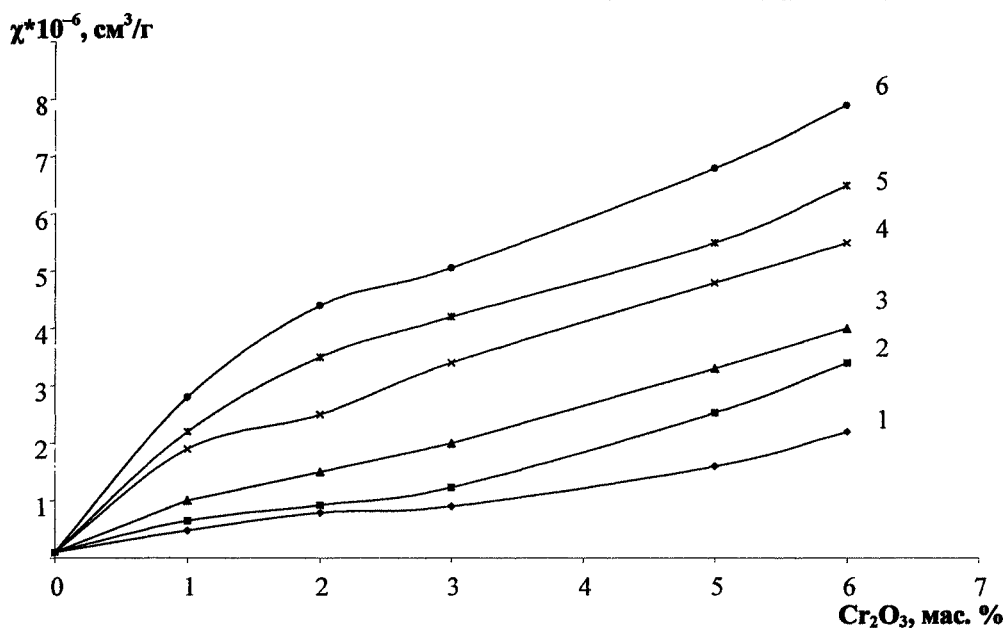
Окисление  $Cr^{3+}$  до  $Cr^{6+}$  в системе противоречит данным по термической стабильности оксидов  $CrO_3$  и  $Cr_2O_3$ , поскольку  $Cr_2O_3$  в системе Cr–O является единственной стабильной фазой ниже 1200 °С, а окисление  $Cr_2O_3$  до  $CrO_3$  кислородом в области температур выше 20 °С термодинамически невероятно. Отметим что, попытки объяснить окисление  $Cr^{3+}$  до  $Cr^{6+}$  в системе  $TiO_2 - Cr_2O_3$  с позиций концепций «валентной индукции» [13–14] и на основе зонной теории полупроводников [15] оказываются несостоятельными и не могут объяснить механизм взаимодействия в механических смесях  $TiO_2 - Cr_2O_3$ , поскольку не учитывают структуры реальной поверхности мелкодисперсных оксидов.

В наших экспериментах химическим анализом установлено [8–10], что прокаливание мелкодисперсного оксида  $Cr_2O_3$  на воздухе отдельно или в смеси с  $TiO_2$  в температурном интервале 600–1000 °С ведет к частичному окислению ионов  $Cr^{3+}$  до  $Cr^{6+}$ , максимальное окисление наблюдается после прокаливания образцов при 850 °С с анатазной модификацией диоксида титана.

На рис. 1 показаны зависимости магнитной восприимчивости от концентрации  $Cr_2O_3$ . Зависимость магнитной восприимчивости механических смесей оксидов  $\chi_{м.с.}$  от содержания  $Cr_2O_3$  подчиняется принципу аддитивности магнитных свойств, т.е.  $\chi_{м.с.}$  прямо пропорционально возрастает с концентрацией оксида  $Cr_2O_3$ . Однако для смесей из оксидов, прокаленных совместно на воздухе в температурном интервале 600–850 °С величина  $\chi_{с.пр.}$  меньше значений  $\chi_{м.с.}$ , что говорит о том, что в системе идет окисление  $Cr^{3+}$  до  $Cr^{6+}$ . После термообработки смесей выше 850 °С  $\chi_{с.пр.} > \chi_{м.с.}$ , что указывает на образование твердых растворов оксида хрома в рутиле. При этом происходит полиморфное превращение анатаза в рутил. Образующиеся соединения с  $Cr^{6+}$ , по-видимому, катализируют этот переход, так как фазовый переход анатаза в рутил без добавок  $Cr_2O_3$  происходит при более высоких температурах. Таким образом, в мелкодисперсной системе  $TiO_2 - Cr_2O_3$  до и после температуры 850 °С развиваются различные процессы.

Как показано в [4, 5, 8–10], причиной окисления  $Cr^{3+}$  до  $Cr^{6+}$  при прокаливании мелкодисперсного  $Cr_2O_3$  отдельно и в смеси с  $TiO_2$  может являться частичная гидратация поверхности кристалликов мелкодисперсных оксидов с образованием структур близких к  $Cr(OH)_3$ . При этом количество ионов  $Cr^{6+}$ , которое образуется в смесях после прокаливания, хорошо согласуется с расчетными значениями количества групп  $OH^-$ , образующихся на поверхности кристалликов  $TiO_2$  и  $Cr_2O_3$ , по теории двойного заряженного слоя. Исследование устойчивости ионов  $Cr^{6+}$  в процессе хранения смесей, а также исследование ИК-спектров прокаленных смесей хорошо согласуются с данными предположениями [8–10].

Таким образом, на основании вышеизложенных экспериментальных фактов можно предложить следующую модель последовательности образования фаз и возможный механизм взаимодействия в системе мелкодисперсных оксидов  $TiO_2 - Cr_2O_3$  (рис. 2). Окисление  $Cr^{3+}$  до  $Cr^{6+}$  происходит на поверхности кристалликов  $Cr_2O_3$ . В этом процессе можно выделить следующие необходимые стадии. На стадии I происходит гидратация поверхности исходных оксидов с образованием связей  $Me-OH$ . Гидратация поверхности оксидов  $TiO_2$  и  $Cr_2O_3$  происходит в обычных условиях при комнатной температуре с образованием связей  $Me-OH$  [16]. Последние связи обнаруживаются при исследовании ИК-спектров исходных оксидов и сохраняются до температуры 850 °С. Прокаливание  $Cr_2O_3$  на воздухе (стадия II) ведет к окислению только тех катионов  $Cr^{3+}$ , которые имеют связи  $Cr^{3+}-OH^-$ , поверхность кристалликов  $Cr_2O_3$  при этом дегидратируется.



**Рис. 1.** Зависимость магнитной восприимчивости образцов  $\text{TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$  от концентрации  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  при прокаливании в сравнении с магнитной восприимчивостью механических смесей: 3 – механическая смесь; 1 – 800 °C; 2 – 700 °C; 4 – 900 °C; 5 – 1000 °C; 6 – 1200 °C

В период окисления  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в системе  $\text{TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$  состояние приповерхностного слоя кристалликов  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  характеризовали величиной коэффициента перекрытия  $\Pi_{\text{Cr}}$ , который показывает количество окисленных поверхностных атомных слоев  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ :

$$\Pi_{\text{Cr}} = N_{\text{Cr}^{6+}} / N_{\text{Cr}^{3+}}, \quad (1)$$

здесь  $N_{\text{Cr}^{3+}}$  – количество ионов  $\text{Cr}^{3+}$  на поверхности кристалликов  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $N_{\text{Cr}^{6+}}$  – количество образовавшихся ионов  $\text{Cr}^{6+}$ , найденных в результате химического анализа.

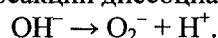
Коэффициент перекрытия ионами  $\text{Cr}^{6+}$  поверхности кристалликов  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , по данным химического анализа после прокаливании оксида на воздухе при 850 °C  $\Pi_{\text{Cr}} = 0,008$ , тогда как коэффициент перекрытия группами  $\text{OH}^-$  поверхности кристалликов  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  согласно теории двойного заряженного слоя  $\Pi_{\text{OH}} = 0,006$ . Коэффициент перекрытия  $\Pi_{\text{OH}}$  определяли по формуле:

$$\Pi_{\text{OH}} = N_{\text{OH}} / N_{\text{Cr}^{3+}}, \quad (2)$$

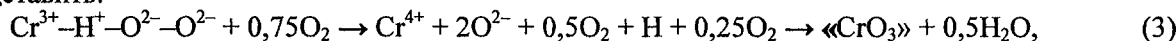
здесь  $N_{\text{OH}}$  – количество групп  $\text{OH}^-$ , рассчитанных по теории двойного заряженного слоя.

Близость этих параметров указывает на то, что на поверхности  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  образуются преимущественно связи с одним протоном  $\text{Cr}^{3+}\text{-OH}^-$ , а не, например, связи  $\text{Cr}^{3+}\text{-2OH}^-$  или  $\text{Cr}^{3+}\text{-3OH}^-$ .

Роль протонов в окислении  $\text{Cr}^{3+}$  до  $\text{Cr}^{6+}$  в данном случае наиболее вероятно обусловлено следующим. Изменение энтальпии для реакции диссоциации

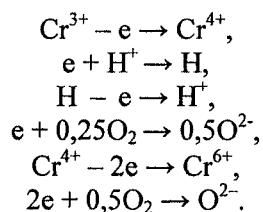


$\Delta H_{298}^0 = 2637$  кДж/моль. Однако на поверхности кристалликов  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  энергия образования протона, согласно реакции, может значительно уменьшиться приблизительно в  $\epsilon^2$  раз. Диэлектрическая проницаемость  $\text{Cr}_2\text{O}_3$   $\epsilon \sim 10$ . Снижение энергии образования протона обусловлено поляризацией групп  $\text{OH}^-$  кристаллическим полем  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Если на поверхности  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  образуются структуры  $\text{Cr}^{3+}\text{-OH-O}^{2-}$ , то окисление  $\text{Cr}^{3+}$  до  $\text{Cr}^{6+}$  после прокаливании  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  на воздухе схематично можно представить:



где под « $\text{CrO}_3$ » подразумевается сложное оксидное соединение с  $\text{Cr}^{6+}$ .

Обмен электронами от  $\text{Cr}^{3+}$  к кислороду  $\text{O}_2$  непосредственно осуществляется через протоны, т.е.



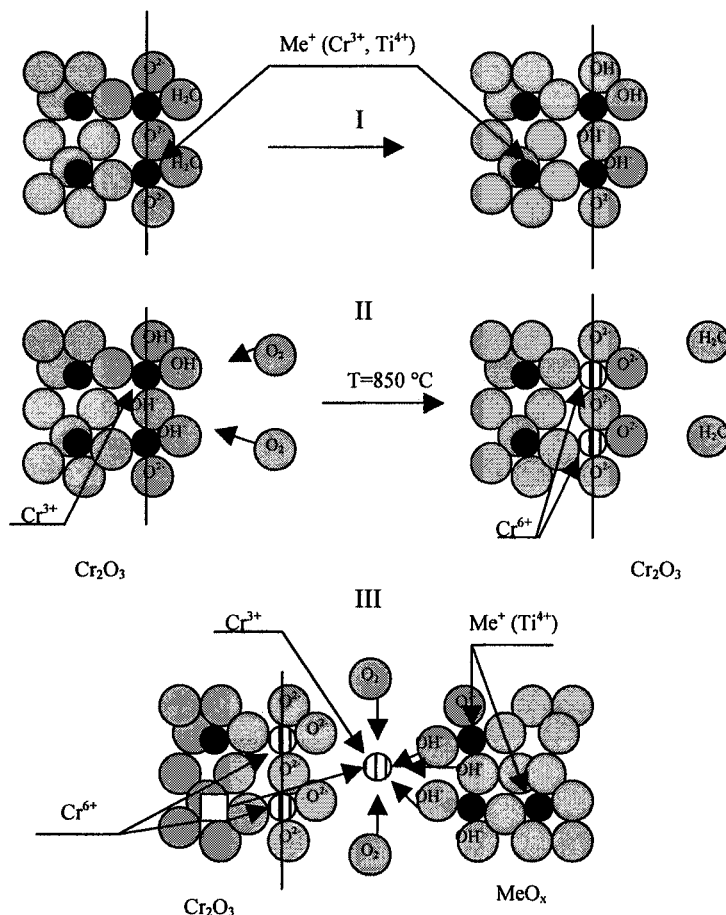


Рис. 2. Окисление  $Cr_2O_3$  в системе мелкодисперсных оксидов  $TiO_2 - Cr_2O_3$

При взаимодействии  $TiO_2$  с  $Cr_2O_3$  (стадия III) дальнейшее окисление  $Cr^{3+}$  до  $Cr^{6+}$  в системе связано с диффузией ионов  $Cr^{3+}$  из приповерхностных слоев на поверхность кристалликов  $Cr_2O_3$ . Перенос малого, но макроскопического количества ионов  $Cr^{3+}$  на поверхность  $Cr_2O_3$  невозможен, поскольку появляется двойной заряженный слой, который препятствует дальнейшей диффузии ионов  $Cr^{3+}$ . Однако ионы  $Cr^{3+}$  на поверхности кристалликов  $Cr_2O_3$  могут захватывать  $OH^-$  группы с поверхности  $TiO_2$  и окисляются до « $CrO_3$ », давая возможность дальнейшей диффузии ионов  $Cr^{3+}$ . Поверхность кристалликов  $TiO_2$  при этом дегидратируется. Отмеченный ранее [4, 8] экспериментальный факт о значительном влиянии  $TiO_2$  на окисление  $Cr_2O_3$  хорошо согласуется с данными предположениями.

Исследование кинетики взаимодействия в изотермических условиях показало, что окисление носит квазиравновесный, ступенчатый характер [8–10]. Наличие квазиравновесных состояний в период окисления  $Cr_2O_3$  в системе  $TiO_2 - Cr_2O_3$  связано, по-видимому, с тем, что образующийся продукт реакции « $CrO_3$ » покрывая поверхность кристалликов  $Cr_2O_3$ , задерживает доступ кислорода к зоне реакции до тех пор, пока не произойдет отслоение « $CrO_3$ » от поверхности кристалликов  $Cr_2O_3$  (рис. 3). Отслоение « $CrO_3$ » происходит за счет накопления упругих напряжений на границе раздела фаз, возникающих из-за несоответствия параметров « $CrO_3$ » и  $Cr_2O_3$ . Отделившийся оксид « $CrO_3$ » ниже  $850^\circ C$  плавится и в виде жидкой фазы переносится на поверхность кристалликов  $TiO_2$ , при этом возможно образование квазиэвтектических соединений  $Cr_2O_3 - «CrO_3» - TiO_2$ . Выше  $850^\circ C$  « $CrO_3$ » на поверхности кристалликов  $TiO_2$  разлагается до  $Cr_2O_3$ , происходит образование твердого раствора  $Cr_2O_3$  в  $TiO_2$ , магнитная восприимчивость образцов при этом увеличивается.

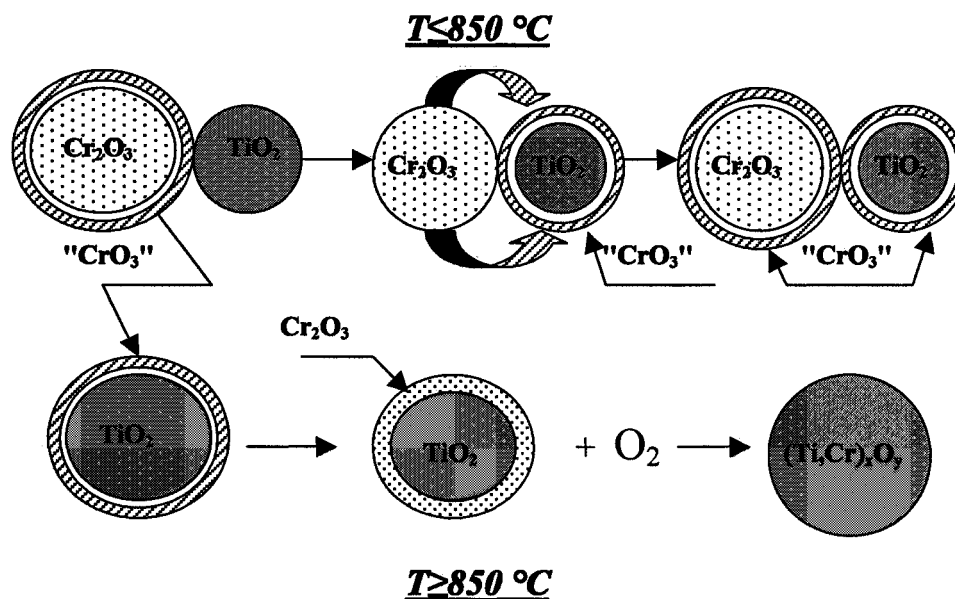


Рис. 3. Схема массопереноса в системе мелкодисперсных оксидов  $\text{TiO}_2\text{--Cr}_2\text{O}_3$

Таким образом, массоперенос хрома в системе при совместном прокаливании мелкодисперсных оксидов  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  на воздухе в температурном интервале  $600\text{--}1200 \text{ } ^\circ\text{C}$  осуществляется с участием жидкой фазы « $\text{CrO}_3$ ». При этом энергия активации этого процесса значительно понижается, а образование твердого раствора  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в  $\text{TiO}_2$  происходит при температурах ниже температуры спекания этих оксидов.

### Выводы

1. При взаимодействии мелкодисперсных оксидов  $\text{TiO}_2$ (анатаз)– $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в интервале температур  $600\text{--}1200 \text{ } ^\circ\text{C}$ , стадией предшествующей образованию твердых растворов, является стадия частичного окисления  $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$ , с образованием метастабильных соединений с  $\text{Cr}^{6+}$ , при этом максимальное окисление наблюдается при  $850 \text{ } ^\circ\text{C}$ .

2. Окислительно-восстановительные процессы в системе являются обратимыми. В процессе хранения прокаленных образцов происходит восстановление  $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ , что связано с гидратацией прокаленных мелкодисперсных порошков.

3. При нагревании  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  отдельно или в смеси с  $\text{TiO}_2$ , происходит окисление только тех ионов хрома, которые имеют связи  $\text{Cr}^{3+}\text{--OH}$ .

4. Соединения с  $\text{Cr}^{6+}$  образуют квазиэвтектические состояния  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – « $\text{CrO}_3$ » – $\text{TiO}_2$  и в виде жидкой фазы переходит на поверхность  $\text{TiO}_2$ . Дальнейшее образование твердых растворов связано с разложением соединений « $\text{CrO}_3$ » и дальнейшей диффузии  $\text{Cr}^{3+}$  с поверхности в объем кристалликов рутила.

### Литература

1. Клещев, Д.Г. Получение нанокристаллических оксидов Ti, Mn, Co, Fe и Zn в водных растворах при термообработке / Д.Г. Клещев // Неорган. материалы. – 2005. – Т. 41, № 1. – С. 46–53.
2. Волков, С.В. Синтез нанодисперсных порошков сложных оксидов титана и циркония / С.В. Волков, С.М. Малеванный, Э.В. Панов // Журнал неорганической химии. – 2002. – Т. 47, № 11. – С. 1749–1754.
3. Коленько, Ю.В. Синтез гидротермальным методом нанокристаллических порошков различных кристаллических модификаций  $\text{TiO}_2$  / Ю.В. Коленько, А.А. Бурухин // Журнал неорганической химии. – 2002. – Т. 47, № 11. – С. 1755–1762.
4. Белая, Е.А. Особенности взаимодействия в системе  $\text{TiO}_2$ (анатаз)– $\text{Cr}_2\text{O}_3$  / Е.А. Белая, В.В. Викторов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». – 2006. – Вып. 7. – № 7(62). – С. 219–223.



5. Белая, Е.А. Окисление  $Cr_2O_3$  в системе мелкодисперсных оксидов  $TiO_2 - Cr_2O_3$  / Е.А. Белая, В.В. Викторов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». – 2007. – Вып. 8. – №3(75). – С. 66–69.

6. Викторов, В.В. Взаимодействие в системе мелкодисперсных оксидов  $Al_2O_3 - Cr_2O_3$  при 400–800 °С / В.В. Викторов, В.В. Гладков, А.А. Фотиев и др. // Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы. – 1983. – Т. 19, № 6. – С. 930–933.

7. Викторов, В.В. Влияние  $TiO_2$  на окисление  $Cr_2O_3$  в системе мелкодисперсных оксидов  $Al_2O_3 - Cr_2O_3$  / В.В. Викторов, В.В. Гладков, А.А. Фотиев и др. // Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы. – 1984. – Т. 20, № 4. – С. 686–688.

8. Белая, Е.А. Окислительно-восстановительные процессы в системе  $TiO_2 - Cr_2O_3$  из мелкодисперсных оксидов / Е.А. Белая, В.В. Викторов // Неорган. материалы. – 2007. – Т. 43, № 12. – С. 1469–1471.

9. Белая, Е.А. Особенности образования твердых растворов в системе  $TiO_2 - Cr_2O_3$  / Е.А. Белая, В.В. Викторов // Неорган. материалы. – 2008. – Т. 44, № 1. – С. 68–72.

10. Белая, Е.А. Кинетика окисления хрома в системе мелкодисперсных оксидов  $TiO_2 - Cr_2O_3$  / Е.А. Белая, В.В. Викторов // Неорган. материалы. – 2008. – Т. 44, № 7. – С. 837–840.

11. Rivas, S. Effect of  $Fe_2O_3$  and  $Cr_2O_3$  on anatase–rutile transformation in  $TiO_2$ . / S. Rivas, P.N. Mohan Das // British Ceramic Transactions. – 2004. – V. 103, № 1 – P. 23–28(6).

12. Cámara, O.R. Electrochemical response of titanium and chromium mixed oxides on titanium substrates / O.R. Cámara // Journal of Catalysis. – 2002. – V. 211, № 2. – P. 482–495.

13. Селвуд, П. Магнетизм и структура твердых катализаторов. / П. Селвуд // В сб.: Катализ. Вопросы теории и методы исследования. – М.: Изд-во иностр. лит. – 1955. – С. 406–413.

14. Селвуд, П. Магнетохимия. / П. Селвуд – М.: Изд-во иностр. лит. – 1958. – 457 с.

15. Слинкин, А.А. Магнитные свойства бинарных окисных катализаторов: автореферат. дис. ... канд. хим. наук / А.А. Слинкин – Физико-химический институт. – М. – 1960. – 16 с.

16. Borello, E. Spectroscopic evidence for the mobility oxygen chemisorbed on  $\alpha$ -Chromia. / E. Borello, Culuccia, C. Morterra // Ind. Chim. Belge. – 1973. – V. 38, № 5. – P. 508–513.

*Поступила в редакцию 5 августа 2008 г.*

## **SEQUENCE AND MECHANISM OF PHASE TRANSFORMATIONS DURING INTERACTION OF FINELY DISPERSED $TiO_2 - Cr_2O_3$ OXIDES**

With the use of magnetochemistry, X-ray diffraction, thermal gravimetric and quantitative chemical analysis the sequence of phase transformations has been studied during solid solutions formation in the system of finely dispersed  $TiO_2 - Cr_2O_3$  oxides. It has been shown that at temperatures about 850–900 °С two processes go on simultaneously: decomposition of  $Cr^{6+}$  compounds and phase transformation of anatase into rutile.

*Keywords: phase transformations, solid solutions, titanium dioxide, chromium oxide, finely dispersed oxides.*

**Belaya Elena Aleksandrovna** – Cand. Sc. (Chemistry), conducting engineer, Scientific Research Institute of Pigment Materials

**Белая Елена Александровна** – кандидат химических наук, ведущий инженер, ООО НИИ ПМ

**Viktorov Valeriy Viktorovich** – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Natural Sciences and Mathematics Subdepartment, Chelyabinsk State Pedagogical University.

**Викторов Валерий Викторович** – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой естественно-математических дисциплин, Челябинский государственный педагогический университет.

e-mail: viktorovvv.cspu@mail.ru

**Ryabkov Jury Ivanovich** – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, man. Laboratory of Refractory Connections of Institute of Chemistry of Komi of Centre of Science Urb the Russian Academy of Science

**Рябков Юрий Иванович** – доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией тугоплавких соединений института химии Коми научного центра УрО РАН

# Органическая химия

УДК 548.737:541.632

## ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В КРИСТАЛЛАХ ЗАМЕЩЕННЫХ ДИСУЛЬФИНИЛАМИНОАРЕНОВ

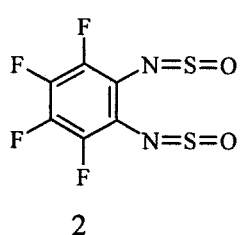
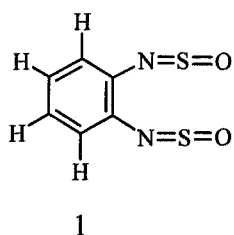
*Е.В. Барташевич, Д.К. Никулов, Е.А. Шманина, А.И. Локтев*

Произведено теоретическое исследование межмолекулярных взаимодействий в молекулярных кристаллах 1,2-бис(сульфиниламино)бензола и 1,2,3,4-тетрафтор-5,6-бис(сульфиниламино)бензола, являющихся перспективными структурными блоками молекулярных магнетиков или проводников. Изучены энергетические и электронные характеристики таких взаимодействий, как F...F, F...S. Предположения о приоритетах влияния внутримолекулярных и межмолекулярных взаимодействий (O...H, F...F) на конформационное состояние молекул в кристаллах проверены с позиций двух различных подходов: квантово-топологического анализа электронной плотности, базирующегося на теории Бэйдера (QTAIM) и NBO-анализа для пар соседних молекул.

*Ключевые слова:* азахалькогенены, молекулярные кристаллы, межмолекулярные взаимодействия, квантово-топологический анализ, электронная плотность.

### Введение

В настоящее время происходят радикальные изменения в таких областях высоких технологий как электроника, информационные технологии, микромеханика и в других областях деятельности, связанных с фундаментальными и прикладными исследованиями, созданием и практическим применением структур, материалов и устройств, а также наноструктурных элементов. Большое внимание уделяется развитию технологии производства таких систем и методам их описания [1]. В случае изотропных проводников металлического и ионного типов проводимость характеризуется достаточно хорошо изученной трехмерной зонной структурой. Органические соединения, такие как комплексы с переносом заряда, ион-радикальные соли, обычно проявляют одномерную, реже двумерную проводимость, для интерпретации которой приходится обращаться к анализу молекулярных упаковок. Некоторые закономерности такой проводимости могут быть связаны со стопочной организацией упаковки, с величиной межплоскостного расстояния, наличием специфических взаимодействий в молекулярных кристаллах.



Дисульфиниламиноарены – довольно редкие соединения, не встречающиеся в природе, обладающие необычной гетероароматической цепью сопряжения, включающей фрагмент  $C_{(Ar)}-N=S=O$ . В частности, эти соединения легко превращаются в долгоживущие "π"-радикалы – перспективные структурные блоки молекулярных магнетиков или проводников.

Согласно данным РСА [2], арилнезамещенная структура 1,2-бис(сульфиниламино)бензола 1 является псевдопланарной, её сульфиниламинные фрагменты  $N=S=O$  лежат в плоскости арильного кольца, в ней имеются две внутримолекулярные связи  $O...H-C_{(AR)}$ . В кристалле такие молекулы образуют слои. Можно сказать, что арильные кольца соседних слоев располагаются друг над другом, но обнаруживается их существенное смещение в разных направлениях в чередующихся слоях, поэтому стопочной укладки не наблюдается. Перфторарилзамещенная структура 1,2,3,4-тетрафтор-5,6-бис(сульфиниламино)бензола 2 содержат пару существенно изогнутых сульфиниламинных фрагментов, выходящих из плоскости арильного кольца. В таком кристалле становится невозможной слоевая упаковка, но более четко выражено формирование

стопочного мотива. Таким образом, наблюдаются характерные особенности в упаковке молекул в кристаллических структурах 1 и 2, что непосредственно сказывается на различиях в физико-химических свойствах вещества.

Данная работа представляет собой попытку разобраться в том, что именно выступает изначальной причиной столь существенного разнообразия в пространственной форме молекул при замене атомов водорода на фтор: нарушение цепи внутримолекулярного сопряжения кратных связей или появление межмолекулярных специфических взаимодействий атомов фтора в кристалле. Для решения поставленных задач произведено исследование электронных и энергетических характеристик ковалентных связей и межмолекулярных специфических взаимодействий в кристаллах данных соединений.

### Экспериментальная часть

С целью оценки различий в характере делокализации электронной плотности на ковалентных связях в арилнезамещенной и перфторарилзамещенной структурах были рассмотрены их энергетические, орбитальные, электронные характеристики. Расчеты выполнены *ab initio* в базе DFT B3LYP/6-31G(d), с помощью квантово-химического пакета программ PC GAMESS 7.1.E [3]. Наблюдение особенностей электронного строения соединений реализовано с помощью двух независимых подходов: NBO-анализа [4] и квантово-топологического анализа электронной плотности в рамках теории Р. Бейдера QTAIM [5].

Анализ натуральных связевых орбиталей (NBO) позволяет получить уточненное представление о донорно-акцепторных взаимодействиях в атомно-молекулярной системе в терминах льюисовских орбиталей. Натуральными связевыми орбиталями являются ограниченные многоцентровые орбитали, которые описывают взаимодействия электронных пар в оптимально компактной форме. Более точно, натуральные связевые орбитали – набор ортонормалей, ограниченный максимальной заселенностью орбиталей, дающий наиболее точное представление льюисовских орбиталей, описывая полную электронную плотность в системе. Одним из характеристичных понятий метода является понятие «антисвязь». Оно строится из представлений о незаполненных гибридных валентностях, которые дают начало соединению естественных связевых орбиталей. «Антисвязи» являются самыми важными нельюисовскими акцепторами и представляют неиспользованный ресурс валентной оболочки составляющих структуру атомов. Они участвуют в стабилизации резонанса, межмолекулярных связях и других формах донорно-акцепторного взаимодействия.

В альтернативном подходе расчетные электронные характеристики атом-атомных межмолекулярных взаимодействий и их влияние на свойства ковалентных связей могут быть получены исходя из квантово-топологического анализа электронной плотности. Ценность данного подхода в том, что он включает в себе возможность получать одни и те же характеристики химических связей как из квантово-химических, так и из рентгенодифракционных данных. На сегодняшний день в терминах локальных свойств электронной и энергетической плотности сформированы представления о характере химических связей, в том числе, межмолекулярных специфических взаимодействиях [6–7]. Необходимым условием наличия связи между любой парой атомов является существование экстремума электронной плотности – критической точки  $\rho(r)_{\text{вср}}$  с сигнатурой (3, -1). Достаточным условием признака ковалентной связи является отрицательное значение гамильтониана, характеризующего плотность локальной энергии электронов в этой точке  $H(r)_{\text{вср}} < 0$  ( $H(r)_{\text{вср}} = V(r)_{\text{вср}} + G(r)_{\text{вср}}$ ) и, как правило, отрицательное значение лапласиана  $\nabla^2 \rho(r)_{\text{вср}}$ . Для нековалентного или ионного характера связывания потенциальная энергия электронов в такой точке  $V(r)_{\text{вср}}$  будет превышать кинетическую  $G(r)_{\text{вср}}$ , а электронная плотность сместится к каждому из взаимодействующих атомов и сконцентрируется в атомных бассейнах.

Свойства ковалентных связей в сульфиниларильных структурах, их кратность, характер сопряжения оценивался посредством анализа значений порядков связей  $n_{\text{CM}}$ , полученных согласно подходу [8]. В этом подходе скомбинированы орбитальные и топологические представления электронной плотности. Границы атомных бассейнов вычисляются согласно Бейдеровским представлениям, широко применяемым в данной работе. Для вычисления порядков связей используются полученные элементы матрицы атомных перекрываний:

$$n_{CM} = \sum_k n_k^2 \langle \phi_k | \phi_k \rangle_A \langle \phi_k | \phi_k \rangle_B,$$

где  $\phi_k$  – локализованные орбитали для пары атомов А и В,  $n_k$  – заселенность k-й орбитали.

Для оценки межмолекулярных взаимодействий в каждом из использованных нами подходов применялось приближение, при котором рассматривались все возможные пары соседних молекул в кристалле – молекулярные «димеры». Такой подход позволяет не только наиболее полно описать существующие мотивы в молекулярном кристалле, но и рассмотреть все взаимодействия конкретной молекулы в кристалле со всем ее ближайшим окружением. Эту же задачу можно решить, рассматривая агломераты, состоящие из большего числа молекул. Однако, наибольший размер таких агломератов, как правило, ограничен числом базисных функций, что существенно сказывается на временных затратах при расчетах. Преимущества «димерного» подхода, а также возможность его применения без потери относительной точности получаемых результатов были проверены нами ранее на примере системы смешанный кристалл бензол – перфторбензол [9]. Значимых различий в характеристиках межмолекулярных взаимодействий при сравнении результатов расчетов в «димерном» приближении и при рассмотрении агломератов, состоящих из 6–9 молекул, нами не выявлено.

Соблюдение условий применения теории QТАИМ требует использования равновесной геометрии. Как известно, фрагменты кристаллических структур, извлеченные из кристаллического окружения, не обязательно могут отвечать минимуму энергии в новом «димерном» приближении. Поэтому кроме рассмотрения геометрии пар молекул, сохраняющих свою взаимную ориентацию такой, какой она была в кристалле, то есть использования данных РСА, нами произведена минимизация энергии «димеров» по геометрическим параметрам в том же базисе 6–31G(d).

### Обсуждение результатов

Согласно результатам квантово-топологического анализа электронной плотности, характеристики ковалентных связей в арилнезамещенной и перфторарилзамещенной структурах различаются. Следует отметить, что появление атомов фтора в основном сказывается на делокализации электронной плотности в арильном кольце. Вычисленные значения порядков связей  $n_{CM}$  ( $C_{(Ar)}-C_{(Ar)}$ ) в незамещенной структуре несколько выше и составляют в среднем 1,30, в перфторарильной – 1,25. Для незамещенной структуры 1 несколько выше разнообразие значений порядков связей. Их величина варьируется от значения 1,18 для связи между положениями, в которых находятся заместители, до значения 1,40. При этом различия в порядках связей N=S=O-фрагментов молекул 1 и 2 заметно менее выражены и составляют в среднем 0,02. Связи  $C_{(Ar)}-N$  имеют значения порядков, которые характерны для типичных одинарных, N=S и S=O – двойных,  $C_{(Ar)}-C_{(Ar)}$  – полуторных связей.

Важно отметить, что связи  $C_{(Ar)}-F$  обнаруживают известные особенности локальных свойств электронной и энергетической плотности. Среднее значение  $\rho(r)_{bcp}$  для них в перфторсульфиниламинобензольном кольце составляет 0,263 а.е. и варьируется незначительно. Величина плотности энергии электронов  $H(r)_{bcp}$  в области связей  $C_{(Ar)}-F$  для этих соединений сопоставима по своим значениям с величинами в области характерного ковалентного связывания, как например  $C_{(Ar)}-C_{(Ar)}$ . Но значения лапласиана положительны  $\nabla^2\rho(r)_{bcp}>0$ , что является признаком высокой степени ионности данных связей. Следует отметить, что аналогичные значения соответствующих характеристик наблюдаются и в молекулах  $F_2$  и  $CH_3F$ .

По данным квантово-топологического анализа каждая молекула в кристалле имеет окружение, характеризуемое наличием экстремумов электронной плотности в межмолекулярном пространстве. Между молекулами, входящими в такое окружение локализуются критические точки электронной плотности, определяющие нековалентные связи. В кристаллах дисульфиниламиноаренов 1 и 2 такое окружение включает по четырнадцать структур. При этом для арилнезамещенной структуры 1 шесть соседних молекул, окружающих опорную, располагаются внутри одного слоя, а восемь отвечают межслоевым взаимодействиям. Для перфторарилзамещенной структуры только две пары соседних молекул имеют арильные кольца, расположенные в одной плоскости и выделяется одно направление – стопочный мотив, при котором арильные кольца со сдвигом расположены друг под другом. С точки зрения подходов,

опирающихся на рассмотрение сокращенных контактов, для которых межатомные расстояния не превышают суммы ван-дер-ваальсовых радиусов, в сферу ближайшего окружения дисульфиниламиноаренов может входить меньшее число молекул. Например, для каждой арилнезамещенной молекулы обнаруживается только девять сокращенных контактов в кристалле. Таким образом, выбор «димеров», опирающийся на использование квантово-топологических характеристик, в целом представляется как более перспективный.

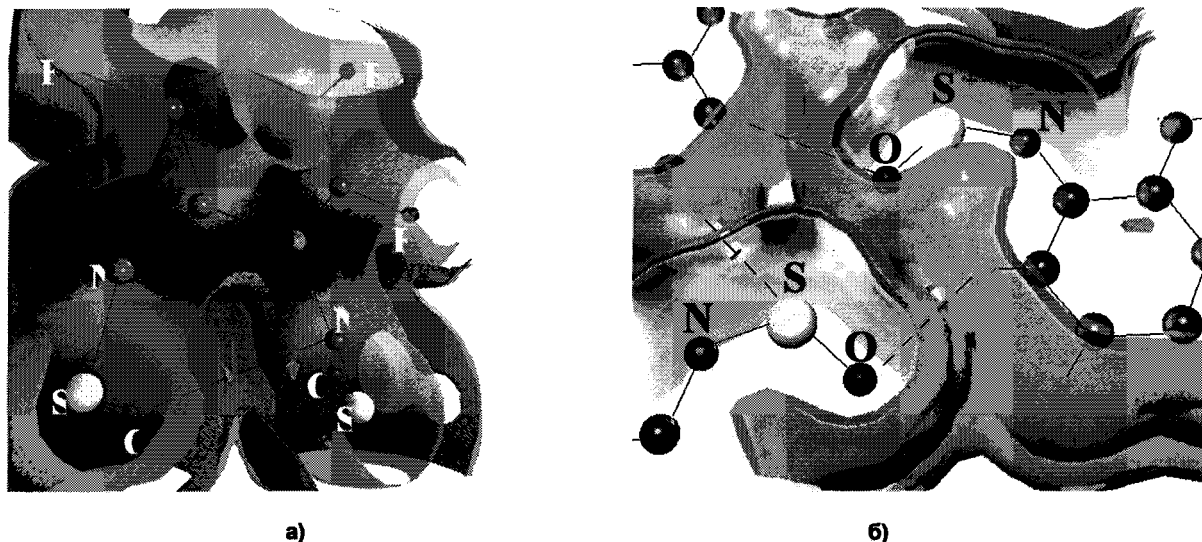


Рис. 1. Электронная плотность в области (а) внутримолекулярных взаимодействий O...N 1,2,3,4-тетрафтор-5,6-бис(сульфиниламино)бензола; (б) внутрислоевых межмолекулярных взаимодействий 1,2-бис(сульфиниламино)бензола. Значения контурных поверхностей  $\rho(r)$  варьируются от 0,0002 до 0,0200 а.е.

Сравнение энергий межмолекулярных взаимодействий в «димерах» арилнезамещенных и перфторированных структур показало следующее. Для «димеров» перфторарилзамещенной структуры наблюдаются более низкие значения энергии взаимодействия. Энергия межмолекулярных взаимодействий  $\Delta E$  оценивалась как разность полных энергий «димера» и двух изолированных молекул:  $\Delta E = E_{\text{димер}} - 2E_{\text{мономер}}$ . Для «димеров» арилнезамещенной структуры 1 среднее значение  $\Delta E(1) = -10,52$  кДж/моль, для перфторарилзамещенной структуры 2  $\Delta E(2) = -16,72$  кДж/моль. Следует отметить, что наиболее низких значений величины  $\Delta E$  достигают для «димеров», включающих взаимодействия тионильных фрагментов или контакты S...O, S...F. Таким образом, взаимодействия между перфторированными молекулярными структурами представляются более стабильными.

Среди установленных взаимодействий в структуре арилнезамещенного дисульфиниламинобензола 1 наблюдаются две внутримолекулярные водородные связи O...H-C<sub>(Ar)</sub>. Расчетные значения электронной плотности  $\rho(r)_{\text{вср}}$  в критических точках такого связывания составляют 0,0078 и 0,0107 а.е. при межъядерных расстояниях 2,690 и 2,438 Å, что характеризует их как слабые H-связи. Тем не менее, можно предположить, что продленная таким образом цепь внутримолекулярного сопряжения способствует стабилизации молекулы в планарном конформационном состоянии. Межмолекулярные взаимодействия O...H-C<sub>(Ar)</sub>, встречающиеся в данном кристалле, представляются слабыми, они имеют значения  $\rho(r)_{\text{вср}}$  до 0,0034 а.е. По данным NBO-анализа наблюдаемые водородные связи представляют собой перераспределение электронной плотности с донорных орбиталей неподеленных электронных пар кислорода на «антисвязи» H-C<sub>(Ar)</sub> и C<sub>(Ar)</sub>-C<sub>(Ar)</sub>:  $LP_{(O)} \rightarrow BD^*_{(HC)}$  и  $LP_{(O)} \rightarrow BD^*_{(CC)}$  и в зону Ридберга атома водорода:  $LP_{(O)} \rightarrow RY^*_{(H)}$ . Следует отметить, что все арильные атомы водорода участвуют в межмолекулярном связывании, в том числе, за счет неподеленных электронных пар атомов соседних молекул. Критические точки электронной плотности, характеризующие связь, обнаруживаются для взаимодействий S...H-C<sub>(Ar)</sub>, N...H-C<sub>(Ar)</sub>. Наиболее сильным оказывается внутрислоевое взаимодействие водорода с серой, характеризуемое значением  $\rho(r)_{\text{вср}} = 0,0068$  а.е. Рис. 1а наглядно демонстрирует трехмерное распределение электронной плотности в области

## Органическая химия

самых сильных в кристалле внутрислоевых взаимодействий между тремя соседними арилнезамещенными структурами дисульфаниламинобензола.

Перфторарилзамещенная структура 2 содержит внутримолекулярный контакт O...N между атомами соседних N=S=O фрагментов (см. рис. 1б), со значением электронной плотности в критической точке связывания  $\rho(r)_{\text{вср}}=0,0108$  а.е. Это значение сопоставимо со значением  $\rho(r)_{\text{вср}}$  для внутримолекулярной водородной связи в структуре 1. Можно отметить, что по данным исследования [10] геометрические изомеры описанных структур 1 и 2, в которых отсутствуют внутримолекулярные взаимодействия, в обоих случаях являются энергетически менее стабильными.

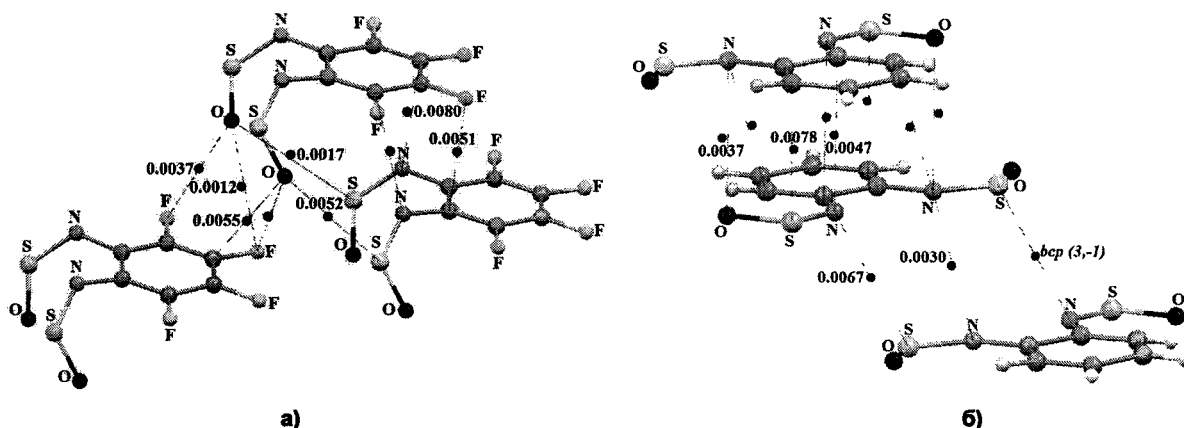


Рис. 2. Межслоевые взаимодействия и значения  $\rho(r)_{\text{вср}}$  в кристаллах а) 1,2,3,4-тетрафтор-5,6-бис(сульфиниламино)бензола 2 и б) 1,2-бис(сульфиниламино)бензола 1

Межслоевые взаимодействия сульфаниламинных фрагментов, как между собой, так и с арильными кольцами представлены наличием довольно большого числа критических точек электронной плотности (см. рис. 2). Для структуры 1 наибольшие значения электронной плотности в экстремуме связывания обнаруживаются для контактов S...O (0,0068 а.е.), S...N (0,0067 а.е.), N...N (0,0030 а.е.), O...N (0,0037 а.е.), C<sub>(Ar)</sub>...S (0,0078 а.е.), N...C<sub>(Ar)</sub> (0,0067 а.е.), встречаются взаимодействия между атомами углерода расположенных друг под другом бензольных колец C<sub>(Ar)</sub>...C<sub>(Ar)</sub> (0,0051 а.е.). Попутное рассмотрение данных NBO-анализа в некоторых случаях позволяет интерпретировать или объяснить характер таких взаимодействий. Например, показанный выше ряд критических точек электронной плотности, локализованных между фрагментами O=S=N-C<sub>(Ar)</sub>-C<sub>(Ar)</sub>-N=S=O, может быть охарактеризован следующим образом. Орбитали связей N=S и S=O проявляют свои донорные свойства и передают электронную плотность на «антисвязи» C<sub>(Ar)</sub>-C<sub>(Ar)</sub> BD<sub>(NS)</sub>\* → BD<sub>(CC)</sub>\* и в зону Ридберга атомов углерода BD<sub>(SO)</sub>\* → RY<sub>(C)</sub>\*. При этом в соседнем слое орбитали «антисвязей» BD<sub>(NS)</sub>\* оказываются акцепторами, заимствуя электронную плотность от неподеленных электронных пар кислорода и азота. Таким образом, данные NBO-анализа на качественном уровне дополняют представления о межмолекулярных взаимодействиях, полученные в димерном приближении. Они показывают донорно-акцепторный характер перераспределения электронной плотности в выделяемых мотивах между слоями и стопками в кристалле.

Согласно таблице, в кристалле арилнезамещенной структуры на одну молекулу, испытывающую влияние своего межмолекулярного окружения приходится 24 атом-атомных взаимодействия, характеризуемых различными значениями  $\rho(r)_{\text{вср}}$ . Наибольшее число межмолекулярных взаимодействий испытывают концевые атомы кислорода сульфанильной группы. На их долю приходится 45% всех наблюдаемых типов атом-атомных контактов. Интересно отметить, что изолированную молекулярную структуру 1 можно назвать псевдосимметричной, но если учитывать взаимодействия с ближайшим окружением, обнаруживается, что эквивалентные группы N=S=O имеют существенно различающиеся атом-атомные взаимодействия, что наглядно демонстрируют критические точки электронной плотности, окружающие данные фрагменты в межмолекулярном пространстве.

Типы межмолекулярных взаимодействий в кристаллах дисульфиниламиноарено и диапазоны значений электронной плотности в критических точках связей

Число взаимодействий в структуре 1	Диапазон значений $\rho(r)_{\text{вср}}$ , а. е.	Число взаимодействий в структуре 2	Диапазон значений $\rho(r)_{\text{вср}}$ , а. е.
H...N (1)	0,0040	—	—
H...O (4)	0,0033–0,0107	—	—
H...S (1)	0,0068	—	—
N...C (4)	0,0020–0,0047	N...C (4)	0,0058–0,0081
N...N (1)	0,0030	N...N (1)	0,0030
N...S (1)	0,0067	—	—
C...C (2)	0,0049–0,0051	—	—
C...S (2)	0,0035–0,0078	—	—
O...C (3)	0,0021–0,0034	—	—
O...N (1)	0,0037	O...N (1)	0,0108
O...S (3)	0,0057–0,0068	O...S (6)	0,0017–0,0070
S...S (1)	0,0043	S...S (1)	0,0028
—	—	F...C (2)	0,0051
—	—	F...N (1)	0,0009
—	—	F...O (9)	0,0012–0,0059
—	—	F...F (4)	0,0015–0,0055
—	—	F...S (8)	0,0025–0,0060

Отличительной чертой упаковки перфторарилзамещенной структуры 2 является большее разнообразие видов межмолекулярных взаимодействий, связанное с появлением атомов фтора: F...S (0,0060 а.е.), F...O (0,0059 а.е.), F...F (0,0055 а.е.), F...C<sub>(Ar)</sub> (0,0055 а.е.). На одну молекулу в кристалле приходится 37 различающихся по величине  $\rho(r)_{\text{вср}}$  взаимодействий, в 76% которых участвуют атомы фтора. По сравнению с незамещенной, перфторированная структура утрачивает в кристалле такие взаимодействия как N...S, C<sub>(Ar)</sub>...S, C<sub>(Ar)</sub>...C<sub>(Ar)</sub>. Обнаруживаются следующие принципиальные различия в межмолекулярных взаимодействиях одинаковых фрагментов в разных кристаллах: если в арилнезамещенной структуре 1 орбитали связей N=S проявляют преимущественно донорные свойства, то в перфторарилзамещенной структуре они чаще выступают как акцепторы электронной плотности и забирают ее с неподеленных пар фтора. Общими для рассматриваемых кристаллов остаются взаимодействия тионильных фрагментов между собой, при которых электронодонорные свойства проявляют орбитали связей S=O и неподеленные электронные пары кислорода.

Наличие экстремумов электронной плотности, свидетельствующих о нековалентном связывании двух близких по электроотрицательности атомов в таких взаимодействиях как F...O, O...N, F...F – скорее правило, а не исключение для кристаллов дисульфиниламиноаренов. Однако напряженность представлений о таких взаимодействиях снимается, когда выясняется акцепторный характер орбиталей ковалентных связей, в которых участвуют рассматриваемые атомы. В терминах натуральных связевых орбиталей такие взаимодействия являются результатом перераспределения электронной плотности с орбиталей неподеленных пар на орбитали связей, имеющих кратный порядок или высокую степень ионности LP<sub>(F,O)</sub> → BD\*: N=S, и C<sub>(Ar)</sub>–C<sub>(Ar)</sub>, C<sub>(Ar)</sub>–F.

### Заключение

Определяющей причиной различий конформационного состояния молекул в кристаллах при замещении атомов водорода на фтор, вероятно, являются межмолекулярные взаимодействия.

Появление атомов фтора не сказывается на изменении порядка связи  $C_{(Ar)}-N$ , свободное вращение относительно которой должно приводить к нарушению планарности молекулы. Нарушение внутримолекулярных взаимодействий приводит к сопоставимым изменениям в полных энергиях изолированных молекул 1 и 2. Фтор в небольшой степени влияет на делокализацию электронной плотности во фрагментах  $N=S=O$ . Однако наблюдаются существенные изменения в распределении электронной плотности на связях арильного кольца. Кроме того, установлено, что связи  $C_{(Ar)}-F$  имеют высокую степень ионности, что вероятно позволяет фрагментам  $C_{(Ar)}-F...F-C_{(Ar)}$  располагаться в одной плоскости. При этом атомы углерода перфторарильного кольца испытывают наибольший дефицит электронной плотности. Они способны оказываться более достойными акцепторами в межмолекулярных взаимодействиях с носителями неподеленных электронных пар, чем атомы углерода в арилнезамещенной структуре.

Таким образом, нарушение планарного конформационного состояния перфторированных структур вызвано тем, что появляется существенный ресурс донорных возможностей атомов фтора и акцепторных свойств атомов углерода арильного кольца. В результате перфторарилзамещенные молекулы требуют формирования такого окружения, при котором потенциальные акцепторные возможности арильного кольца смогут пополняться за счет неподеленных электронных пар кислорода. Важно отметить, что такие взаимодействия не могут оставаться внутрислоевыми. В итоге именно нарушение планарного конформационного состояния в молекуле дисульфиниламиарена 1 способно приводить к возникновению выгодных в кристалле межмолекулярных взаимодействий.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 07-03-96040-р-урал-а).

### Литература

1. Путилов, А.В. Российская программа по науке и технологии наноструктурированных материалов / А.В. Путилов // Журнал структурной химии. – 2004. – Т. 45, № 1. – С. 3–4.
2. Молекулярная структура и свойства  $N,N'$ -Дисульфинил-1,2-диаминобензола / И.Ю. Багрянская, Ю.В. Гатилов, А.Ю. Макаров и др. // Журнал общей химии. – 2001. – Т. 71, № 7. – С. 1050–1054.
3. <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
4. Weinhold, F. Natural bond orbitals and extensions of localized bonding concepts / F. Weinhold, C. R. Landis // Chemistry education: research and practice in Europe. – 2001. – V. 2, № 2. – P. 91–104.
5. Бейдер, Р. Атомы в молекулах: квантовая теория / Р. Бейдер. – М.: Мир, 2001. – 532 с.
6. Tsirelson, V.G. Electron density and bonding in crystals / V.G. Tsirelson, R.P. Ozerov. – IOP: Bristol and Philadelphia, 1996. – 514 с.
7. Stash, A. WinXPRO: a program for calculating crystal and molecular properties using multipole parameters of the electron density / A. Stash, V.G. Tsirelson // Journal of applied crystallography. – 2002. – V. 35. – P. 371–373.
8. Cioslowski, J. Weak bonds in the topological theory of atoms in molecules / J. Cioslowski, S.T. Mixon, W.D. Edwards // Journal of the American chemical society. – 1991. – V. 113, № 4. – P. 1083–1085.
9. Никулов, Д.К. Межмолекулярные взаимодействия в кристаллах перфторорганических соединений / Д.К. Никулов, Е.В. Барташевич // XVIII Российская молодежная научная конференция, посвященная 90-летию со дня рождения профессора В.А. Кузнецова: тез. доклада. – Екатеринбург, – 2008. – С. 311.
10. Конформации и упаковочные эффекты в кристаллах замещенных дисульфиниламиноаренов / Е.В. Барташевич, Д.К. Никулов, И.Ю. Багрянская, А.В. Зибарев // XIV Симпозиум по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул: тез. доклада. – Челябинск, – 2008. – С. 78.

*Поступила в редакцию 20 февраля 2009 г.*



## **THEORETICAL INVESTIGATION OF INTERMOLECULAR INTERACTIONS IN CRYSTALS OF DISULFINYLAMINOARENES**

Theoretical investigation of intermolecular interactions in molecular crystals of 1,2-bis(sulfinylamino)benzene and 1,3,2,4-tetrafluoro-5,6-bis(sulfinylamino)benzene, promising structural blocks of molecular magnetic substances or conductors, has been carried out. Quantum characteristics of electronic density have been established for intermolecular interactions, such as F...F, F...S in crystals. The causes of priorities of intramolecular and intermolecular (O...H, F...F) interactions for conformation and packing effects in molecular crystals have been examined with the use of two different approaches: quantum-topological analysis of electron density, based upon Bader's AIM theory (QTAIM) and Natural Bond Orbital Analysis (NBO) for molecular couples.

*Keywords: azahalkogenenes, molecular crystals, intermolecular interactions, quantum-topological analysis, electron density.*

**Bartashevich Ekaterina Vladimirovna** – Cand. Sc. (Chemistry), Associate Professor, Organic Chemistry Subdepartment, South Ural State University.

**Барташевич Екатерина Владимировна** – кандидат химических наук, доцент, кафедра Органической химии, Южно-Уральский государственный университет.  
e-mail: kbartash@yandex.ru

**Nikulov Denis Konstantinovich** – Postgraduate Student, Organic Chemistry Subdepartment, South Ural State University.

**Никулов Денис Константинович** – аспирант, кафедра Органической химии, Южно-Уральский государственный университет.

**Shmanina Elena Aleksandrovna** – Undergraduate of Chemical Department, Chelyabinsk State University.

**Шманина Елена Александровна** – студентка химического факультета Челябинского государственного университета.

**Loktev Aleksandr Ivanovich** – Undergraduate of Chemical Department, Chelyabinsk State University.

**Локтев Александр Иванович** – студент химического факультета Челябинского государственного университета.

# Аналитическая химия

УДК 543.422.7+544.473

## ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА ПО КАТАЛИТИЧЕСКОМУ ДЕЙСТВИЮ НА ЩЕЛОЧНОЙ ГИДРОЛИЗ АЦЕТИЛСАЛИЦИЛАТА

*Е.И. Данилина, Е.А. Белая*

**Предложена методика кинетического определения пероксида водорода по каталитическому действию на реакцию щелочного гидролиза ацетилсалициловой кислоты, с последующим фотометрическим детектированием салицилата железа (III), подобраны оптимальные условия реакции. Предел определения пероксида водорода  $2 \cdot 10^{-6}$  М; относительная погрешность определения 6,8 %, сходимость 3,1 %. Рассчитаны константы скорости каталитической и некаталитической реакции, стехиометрические коэффициенты для всех участников реакции, а также эффективность катализатора. Описан возможный химизм каталитического действия. Методика применяется для анализа пероксида водорода в фармацевтических объектах.**

*Ключевые слова: кинетический анализ; каталитический анализ; щелочной гидролиз; пероксид водорода; ацетилсалициловая кислота; ацетилсалицилат; салицилат железа.*

### Введение

Пероксид водорода находит широкое применение, например, как отбеливающий агент, дезинфицирующее средство, инициатор процессов полимеризации и других реакций. Это вещество обладает высокой окислительной способностью, фототоксичностью, вызывает ожоги слизистых оболочек и дыхательных путей. Например, в воздухе предельно допустимая концентрация  $\text{H}_2\text{O}_2$  составляет  $1,4 \text{ мг/м}^3$  [1]. Известно, что он (и другие пероксиды) способен накапливаться в химических реактивах и в пищевых продуктах, в частности, маслах. Серьезная проблема – колебание концентраций  $\text{H}_2\text{O}_2$  в объектах окружающей среды; изучалось экологическое воздействие пероксида водорода на образование кислотных дождей [2].

В аналитической практике продолжают использоваться методы определения  $\text{H}_2\text{O}_2$ , основывающиеся на образовании окрашенных комплексов многих металлов с этим лигандом, однако более чувствительными являются методы, использующие окислительно-восстановительные свойства пероксида водорода: так, окисление иодид-иона до иода (в форме комплекса  $\text{I}_3^-$ ) в присутствии  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  позволяет определять  $1 \text{ мкмоль/л}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  [3]. Кроме того, повышение чувствительности связано с применением каталитических свойств веществ. Определенное развитие получили методы ферментативного кинетического анализа, в частности, применение фермента пероксидазы как катализатора в реакциях, где пероксид водорода выступает в качестве окислителя, позволяет получить предел обнаружения  $4,4 \text{ мкг/л}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  [4]. Однако эти методы, несмотря на всю чувствительность, требуют наличия в лаборатории чистых препаратов ферментов или биологических объектов, из которых их можно выделить; растворы природных ферментов дороги и неустойчивы. Поэтому перспективным представляется применение неорганического катализа. Так, окисление бензойной кислоты действием пероксида водорода (катализируемое  $\text{Fe}^{2+}$ ) позволяет определять  $\text{H}_2\text{O}_2$  на уровне  $2 \cdot 10^{-8}$  моль/л [5].

Во всех вышеперечисленных методах пероксид водорода выступает в качестве реагента; однако известно, что он и сам обладает каталитическими свойствами по отношению к ряду реакций. Был предложен метод кинетического определения пероксида водорода по реакции щелочного гидролиза ацетилсалициловой кислоты (катализируемой  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Реакция идет в боратном буферном растворе при рН 10,5–11,0. Контроль ведется по нарастанию поглощения салициловой кислоты, являющейся одним из продуктов гидролиза, при  $\lambda = 290 \text{ нм}$ . Обнаружение  $\text{H}_2\text{O}_2$  возможно в пределах  $(1 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-4})$  моль/л [6].

В связи с неудобством определения в ультрафиолетовой области спектра мы предположили, что возможна модификация этого метода, но с фотометрическим окончанием, за счет образования окрашенного комплекса салицилата железа (III). Целью нашей работы было изучение оптимальных условий кинетического определения микроколичеств пероксида водорода, нахождение интервала определяемых концентраций и метрологических характеристик метода, а также описание кинетики реакции, лежащей в его основе.

### Экспериментальная часть

Стандартный раствор  $H_2O_2$ ,  $1,7 \cdot 10^{-2}$  М: готовили разбавлением в мерной колбе вместимостью 100 мл 2 мл 3%-ного раствора фармацевтического препарата пероксида водорода; точную концентрацию устанавливали перманганатометрически.

Раствор ацетилсалициловой кислоты  $2,2 \cdot 10^{-2}$  М: готовили растворением навески 0,99–1,00 г продажного препарата (таблетированный аспирин) в 250 мл 0,001 М гидроксида натрия (рН 10,9) при нагревании до 40 °С. При необходимости фильтровали через фильтр «зеленая лента». Стандартизацию проводили растворением 0,5 г препарата в 10 мл этанола, нейтрализованного по фенолфталеину, и последующим алкалометрическим титрованием по тому же индикатору. Раствором, приготовленным при нагревании до 40 °С, можно пользоваться сразу, раствор ацетилсалициловой кислоты, приготовленный на холоду, следует выдерживать для установления равновесия в течение 20–22 часов.

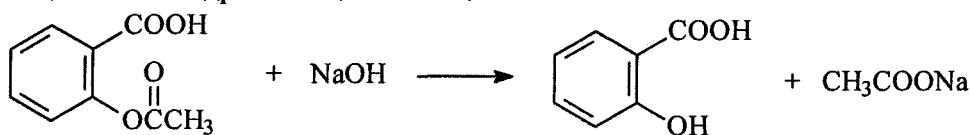
Раствор железа (III) 10 г/л: 2,00 г железа квалификации «Ч.Д.А.» растворяли в 60 мл азотной кислоты (1:1) при нагревании до исчезновения бурных паров. Раствор охлаждали, отфильтровывали и количественно переводили в мерную колбу вместимостью 200 мл, доводили до метки дистиллированной водой.

Рабочие растворы с меньшей концентрацией готовили соответствующим разбавлением дистиллированной водой в день употребления.

Методика проведения эксперимента состояла в следующем: к 25 мл раствора ацетилсалициловой кислоты добавляли от 0,1 до 0,9 мл раствора пероксида водорода с концентрацией  $1 \cdot 10^{-3}$  М и через определенные промежутки времени добавляли 1 мл 0,004 М раствора железа (III); измеряли развитие оптической плотности в течение 30 мин при  $\lambda = 540$  нм, в кювете с толщиной поглощающего слоя 5 см, относительно дистиллированной воды. Последующее определение концентрации вели методом тангенсов. Из полученных кинетических кривых находили значения тангенса угла наклона прямолинейных участков (пропорционального скорости индикаторной реакции) методом наименьших квадратов. Градуировочный график строили в координатах  $\text{tg} \alpha - C(H_2O_2)$ . Параллельно вели аналогичное измерение «холостого» опыта, содержащего все реагенты, кроме пероксида водорода.

### Результаты и их обсуждение

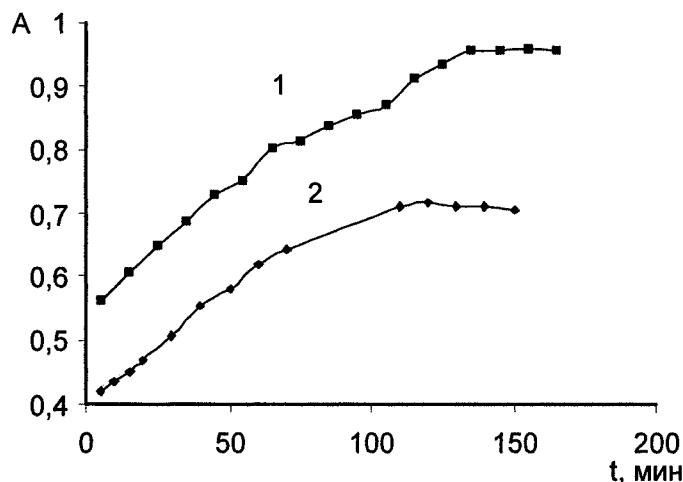
Реакция щелочного гидролиза ацетилсалициловой кислоты



хотя и может использоваться в качестве индикаторной при кинетическом анализе [6], не является оптимальной, поскольку продукт реакции (салициловая кислота) бесцветен. Вместе с тем хорошо известны комплексы салициловой кислоты с железом (III), окрашенные в различные цвета (в зависимости от рН); они находят широкое аналитическое применение.

Таким образом, железо (III) необходимо для индикации продукта основной реакции гидролиза, которую, собственно, и катализирует  $H_2O_2$ . На рис. 1 приведены кинетические кривые, полученные при введении железа (III) после прохождения реакции гидролиза, непосредственно перед измерением оптической плотности (кривая 1), и одновременно с другими реагентами (кривая 2). Сравнение кинетических кривых показывает, что при одновременном добавлении всех реагентов происходит побочный процесс, видимо, разложение пероксида водорода, катализируемое железом (III) [7]. В результате растворы имеют меньшие значения оптической плотности, а полученные для них кинетические зависимости имеют меньший угол наклона. Тем не менее, как показал эксперимент, определять  $H_2O_2$  таким способом можно, хотя и для больших концентраций перок-

сида водорода; очевидно, скорость основной и побочной реакции достаточно отличаются друг от друга.

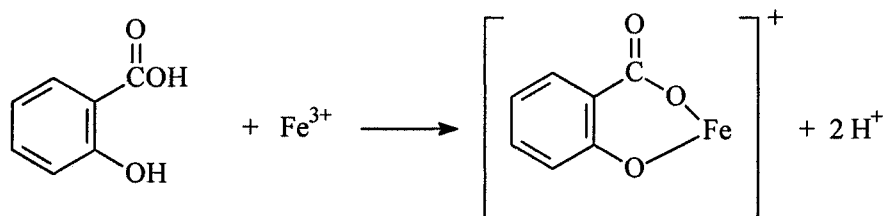


( $C(H_2O_2) = 3,2 \cdot 10^{-5} M$ ;  $C(Fe) = 1,5 \cdot 10^{-4} M$ ;  $C(ASal) = 2,2 \cdot 10^{-2} M$ ;  $pH = 2,5$ ;  $\lambda = 540 \text{ нм}$ ;  $l = 5 \text{ см}$ )

Рис. 1. Зависимость оптической плотности от времени выдержки при последовательном (1) и одновременном (2) прибавлении реактивов

Гидролиз ацетилсалициловой кислоты при комнатной температуре идет довольно медленно. С увеличением температуры в интервале от 30 до 45 °С наблюдается монотонное увеличение скорости развития оптической плотности во времени. Вместе с тем, при нагревании до 55 °С каталитическое влияние пероксида водорода перестает проявляться. Это явление можно объяснить либо разложением пероксида водорода при повышении температуры, либо тем, что система к началу измерения уже приходит в состояние равновесия, и не наблюдается восходящей ветви кинетической кривой. Не исключено и взаимодействие двух указанных факторов.

Химизм реакции образования окрашенного салицилата железа (III) известен. В кислой среде образуется красно-фиолетовый комплекс состава 1:1.



В других средах возможно образование комплексов другого состава. Однако для исследования мы выбрали комплекс, формирующийся в кислой среде (pH 1,8–2,5), несмотря на то, что его молярный коэффициент погашения в 3 раза меньше, чем для комплекса состава 1:3 (образующегося при pH 8–10). Этот выбор обусловлен тем, что в более щелочной среде возможна конкурирующая реакция гидролиза самой соли железа (III), а также тем, что раствор ацетилсалициловой кислоты после проведения гидролиза имеет pH 2,5. Комплексообразование Fe (III) с салициловой кислотой происходит с выделением протонов, поэтому очевидно, что аналитический сигнал должен зависеть от концентрации ионов водорода в растворе. Для нахождения pH, при котором продукт реакции имеет максимальное светопоглощение, исследовали растворы, приготовленные по общей методике, меняя pH в интервале 1,5–3,0. Вести фотометрическое измерение при pH > 3 невозможно, так как в результате гидролиза Fe (III) наблюдается помутнение раствора. В качестве оптимального значения pH выбрали 2,5 (то значение pH, которое имеют растворы, приготовленные по вышеописанной методике, без дополнительного подкисления или подщелачивания).

Следует отметить, что pH 2,5 – практически предел интервала существования салицилата железа состава 1:1, но проверка стехиометрических коэффициентов реакции и числа выделившихся протонов общепринятыми методами определения состава окрашенных комплексов [8] подтвердила его образование (табл. 1).

Таким образом, результаты согласуются с литературными данными о реакции образования комплекса салицилата железа (III) состава 1:1 в кислой среде. Вместе с тем обработка экспериментальных данных, полученных при изменении концентрации пероксида водорода, привела к

значениям, не соответствующим какой-либо стехиометрической реакции. Очевидно, это связано с тем, что пероксид водорода не вступает в происходящую реакцию щелочного гидролиза ацетилсалициловой кислоты как реагент, а является катализатором. Косвенным подтверждением этого же факта можно считать одинаковое число выделившихся протонов, которое наблюдается в данной реакции в отсутствие пероксида водорода (по нашим данным  $2,0 \pm 0,3$  при  $n = 7$ ,  $P = 0,95$ ).

Таблица 1

Стехиометрические коэффициенты компонентов реакции ( $P = 0,95$ )

Компонент	Метод	Стехиометрический коэффициент	Число кинетических кривых
Железо (III)	Старика–Барбанеля	1	5
	Бента–Френча	$0,9 \pm 0,2$	7
Пероксид водорода	Сдвига равновесия	$0,25 \pm 0,09$	9
	Бента–Френча	$0,36 \pm 0,04$	9
Выделившиеся ионы водорода	Сдвига равновесия	$1,9 \pm 0,5$	7
	Астахова	$2,1 \pm 0,3$	7

Типичная зависимость оптической плотности фотометрируемого раствора от концентрации железа имеет вид кривой насыщения. Концентрация железа (III), необходимая для получения оптимального аналитического сигнала, существенно меньше концентрации ацетилсалициловой кислоты (соответственно  $(0,95-4,3) \cdot 10^{-3}$  М и  $2,2 \cdot 10^{-2}$  М), что связано с особенностями кинетического метода анализа, ведь мы работаем на начальном участке кинетической кривой (не более 10% от конечного продукта). Оптическая плотность растворов, содержащих железо (III) в концентрациях выше оптимального значения, постепенно уменьшается с увеличением концентрации Fe (III) в растворе. Этот факт можно объяснить гидролизом железа при большем его содержании в данных условиях кислотности.

Возможности определения пероксида водорода с помощью описанной системы связаны с его каталитическими свойствами. Механизм катализа может реализоваться через последовательные стадии окисления-восстановления, либо основываться на образовании активного комплекса по радикальному механизму. Пероксид водорода, как известно, может образовывать радикалы (каталитически активной является частица  $\text{HO}\cdot$ ). С другой стороны, возможен катализ по окислительно-восстановительному механизму, при котором каталитическая активность обеспечивается ионом  $\text{HO}_2^-$  [7]. Поэтому представляло интерес изучить возможное влияние других окислителей на процесс гидролиза ацетилсалициловой кислоты. В принципе, добавление ряда окислителей ( $\text{KNO}_2$ ,  $\text{KBrO}_3$ ,  $\text{KIO}_4$ ,  $\text{KClO}_4$ ) приводило к увеличению оптической плотности, хотя и при концентрациях, превышающих концентрацию пероксида водорода на порядок (соответственно  $3 \cdot 10^{-5}$  М и  $6 \cdot 10^{-6}$  М), и катализ предположительно идет по окислительно-восстановительному механизму.

Полученные нами экспериментальные данные по кинетике гидролиза ацетилсалициловой кислоты свидетельствуют о том, что реакция гидролиза протекает достаточно медленно. Если предположить, что реакция первого порядка, ее константа скорости определится как:

$$k = \frac{2,303}{t} \ln \frac{A_{\max}}{A_{\max} - A_t},$$

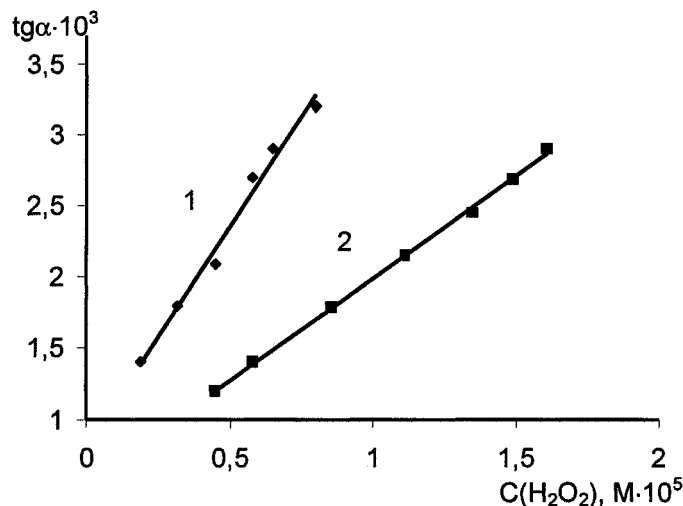
где  $t$  – время (мин);  $A_{\max}$  и  $A_t$  – соответственно максимальное и текущее значение оптической плотности фотометрируемого раствора.

При подстановке экспериментальных данных мы получили близкие значения константы скорости и не обнаружили закономерности в изменении значений констант, что свидетельствует о случайном характере колебания значений. Расчет показал, что константы скорости каталитической и некаталитической реакции составили  $(0,023 \pm 0,003)$  мин<sup>-1</sup> и  $(0,0081 \pm 0,0007)$  мин<sup>-1</sup> (при  $n = 10$ ;  $P = 0,95$ ). Соответственно, эффективность катализатора равна трем.

После выбора оптимальных условий мы проверили интервал определяемых концентраций  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Градуировочный график строили в двух вариантах. Поскольку возможно негативное влияние железа (III), катализирующего разложение пероксида водорода, мы разделили во времени каталитическую реакцию гидролиза ацетилсалициловой кислоты и реакцию образования окрашенного комплекса (добавляли раствор железа (III) через определенные промежутки времени, достаточные для окончания реакции щелочного гидролиза при 40 °С). Наряду с последователь-

## Аналитическая химия

ным добавлением реактивов мы также использовали одновременное добавление всех реагентов, включая железо, для построения градуировочного графика. После получения кинетических зависимостей прямолинейные участки обрабатывали методом наименьших квадратов и в качестве градуировочного графика использовали зависимость угловых коэффициентов кинетических кривых от концентрации  $H_2O_2$ . Результаты приведены на рис. 2.



( $C(Fe) = 1,5 \cdot 10^{-4} M$ ;  $C(ASal) = 2,2 \cdot 10^{-2} M$ ;  $pH = 2,5$ ;  $\lambda = 540 \text{ нм}$ ;  $l = 5 \text{ см}$ )  
 Рис. 2. Градуировочный график при последовательном (1) и одновременном (2) прибавлении реактивов

При сравнении двух зависимостей, выполненных в разных условиях, видно, что наклон градуировочного графика, построенного при последовательном добавлении реактивов, больше; правда, меньше интервал линейности: соответственно  $(2,1-8,0) \cdot 10^{-6} M$  и  $(5,2-5,8) \cdot 10^{-6} M$ .

Для оценки сходимости определения пероксида водорода с использованием разработанной нами методики готовили две серии растворов с одинаковым содержанием  $H_2O_2$  (перед приготовлением дополнительно стандартизовали раствор пероксида водорода перманганатометрически). Результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Оценка метрологических характеристик определения пероксида водорода ( $P = 0,95$ )

$C(H_2O_2)$ , введ.	n	$C(H_2O_2)$ , найд.	S	$\Delta X$	$\frac{\Delta X}{X} \cdot 100\%$	Относит. погрешность
1. Последовательное добавление реактивов						
$5,8 \cdot 10^{-6} M$	6	$5,4 \cdot 10^{-6} M$	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$0,17 \cdot 10^{-6}$	3,1%	6,8%
2. Одновременное добавление реактивов						
$1,9 \cdot 10^{-5} M$	6	$1,7 \cdot 10^{-5} M$	$8,2 \cdot 10^{-7}$	$0,09 \cdot 10^{-5}$	5,2%	9,5%

Анализ метрологических характеристик обоих вариантов методики позволяет сделать вывод о негативном влиянии побочного процесса разложения пероксида водорода, катализируемого железом (III). В принципе мы не отрицаем возможность определения пероксида водорода с использованием методики, предполагающей одновременное прибавление реактивов, хотя она менее чувствительна и с худшими метрологическими характеристиками (предел обнаружения  $5,2 \cdot 10^{-6} M$ , относительная погрешность определения 9,5 %, сходимость 5,2 %). Предлагаемая нами методика отличается пределом обнаружения  $2,1 \cdot 10^{-6} M$ , при относительной погрешности определения 6,8 %, сходимость составляет 3,1 %.

### Заключение

Разработанную методику определения пероксида водорода применили к анализу фармацевтических объектов, а именно растворов для очистки контактных линз. Мы сравнили содержание пероксида водорода в растворе отечественной фирмы-производителя «Линкодез» (г. Йошкар-Ола) и в растворе «Complete» (производство США). Готовили серии растворов из трех параллельных

лей, вели определение  $H_2O_2$  по методике с последовательным прибавлением реактивов, находили тангенс угла наклона прямолинейных участков кинетических кривых, а затем по градуировочной зависимости – содержание пероксида водорода в анализируемом объекте, которое составило в растворе «Линкодез»  $(5,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$  М, а в растворе «Complete»  $(7,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$  М.

### Литература

1. Беспамятнов, Г.П. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде / Г.П. Беспамятнов, Ю.А. Кротов. – Л.: Химия, 1985. – 528 с.
2. Спектрофотометрическое определение следовых количеств пероксида водорода в дождевой воде // РЖ Химия. – 1989. – ЗГ358. Реф. статьи: Xu Q., Ynan X. // *Analyst*. – 1988. – V. 16, № 7. – P. 595–598.
3. Klassen, N.V.  $H_2O_2$  Determination by the  $I_3^-$  Method and by  $KMnO_4$  Titration / N.V. Klassen, N.C. Marchington // *Anal. Chem. Acta*. – 1994. – V. 66, № 18. – P. 2921–2925.
4. Manzoori, J.L. Application of Crude Extract of Kohlrabi (*Brassica oleracea gongylodes*) as a Rich Source of Peroxidase in the Spectrofluorometric Determination of Hydrogen Peroxide in Honey Samples / J.L. Manzoori, M. Amjadi, M. Orooji // *Analytical Sciences*. – 2006. – V. 22, № 9. – P. 1201–1206.
5. Sai, L. Non-enzymatic Method for the Determination of Hydrogen Peroxide in Atmospheric Samples / L. Sai, T. Ignatius // *Anal. Chem. Acta*. – 1990. – V. 62, № 21. – P. 2831–2834.
6. Стрельцова, С.Д. Использование сопряженных систем в каталитических методах анализа / С.Д. Стрельцова, Е.Б. Смирнова, И.Ф. Долматова // Вестник МГУ. Серия 2. – 1989. – Т. 30, № 5. – С. 482–486.
7. Перес-Бендито, Д. Кинетические методы в аналитической химии / Д. Перес-Бендито, М. Сильва. – М.: Мир, 1991. – 395 с.
8. Булатов, М.И. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа / М.И. Булатов, И.П. Калинин. – Л.: Химия, 1986. – 432 с.

*Поступила в редакцию 23 января 2009 г.*

## PHOTOMETRIC DETERMINATION OF HYDROGEN PEROXIDE BY ITS CATALYTIC EFFECT ON ACETYLSALICYLATE ALKALINE HYDROLYSIS

The procedure for kinetic analysis of hydrogen peroxide by its catalytic effect on the reaction of acetylsalicylic acid alkaline hydrolysis, with the following photometric determination of iron (III) salicylate, has been developed; optimal conditions of the reaction have been fixed. Hydrogen peroxide determination limit is  $2 \cdot 10^{-6}$  M; relative accuracy is 6,8 %, precision is 3,1 %. The rate constants of the catalyzed and uncatalyzed reactions and stoichiometric coefficients for all reactants have been calculated, as well as catalyst efficiency. The probable chemistry of catalytic activity have been described. The procedure have been used for hydrogen peroxide analysis in pharmaceutical objects.

*Keywords: kinetic analysis, catalytic analysis, alkaline hydrolysis, hydrogen peroxide, acetylsalicylic acid, acetylsalicylate, iron salicylate.*

**Danilina Elena Ivanovna** – Cand. Sc. (Chemistry), Associate Professor, Analytical Chemistry Sub-department, South Ural State University.

**Данилина Елена Ивановна** – кандидат химических наук, доцент, кафедра «Аналитическая химия», Южно-Уральский государственный университет.  
e-mail: deicu@mail.ru

**Belaya Elena Aleksandrovna** – Cand. Sc. (Chemistry), conducting engineer, Scientific Research Institute of Pigment Materials

**Белая Елена Александровна** – кандидат химических наук, ведущий инженер, ООО «НИИ ПИМ»

# Экологическая химия

УДК 502.33(075.8)

## ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ХИМИЧЕСКОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ АВТОТРАНСПОРТОМ

*В.Р. Гофман, Е.Л. Никонова, А.С. Казаков*

Благодаря активно проводимой политике экономически развитых стран в направлении экологизации промышленного производства, а также по причине постоянно возрастающего количества эксплуатируемых в мире автомобилей, одним из основных источников загрязнения атмосферы становится автотранспорт. Показано, что минимизация экологического ущерба от загрязнения окружающей среды автотранспортом и создание эффективного экономического механизма адекватной компенсации наносимого им экологического ущерба является актуальной задачей, приведены возможные пути ее решения.

*Ключевые слова: химическое загрязнение, автотранспорт, экономика природопользования.*

Актуальность выработки новых ориентиров, основанных на концепции устойчивого развития, на паритете экономических, социальных и экологических ценностей отражена в документах Конференции ООН по окружающей среде (1992 г.) в Рио-де-Жанейро: «Декларация Рио» и «Повестка дня на XXI век», в которых подчеркнута настоятельная необходимость превращения любого вида хозяйственной деятельности в экологически безопасную, совместимую с требованиями гармоничного развития общества и природы. В целях реализации положений этой Конференции в Российской Федерации выпущен Указ Президента РФ (№ 236, 1994 г.), принято соответствующее постановление Правительства РФ (№ 496, 1994 г.).

Для достижения паритета экономических и экологических ценностей, наряду со структурной и технологической перестройкой производства в Российской Федерации, реализуется ряд действенных шагов по ее осуществлению, связанных [1]:

- с эволюцией экологических императивов экономической стратегии;
- с созданием целостного эколого-экономического механизма;
- с адекватной институциональной поддержкой;
- с общественным осознанием необходимых преобразований.

Вместе с тем, анализ материалов Государственных докладов «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации» [2] за последние годы свидетельствует о том, что несмотря на постоянное внимание к проблеме охраны окружающей среды, экологическая ситуация в Российской Федерации до настоящего времени в целом остается неудовлетворительной. Количество выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух от стационарных источников в Российской Федерации стабилизировалось на уровне около 20 млн. т в год. Наибольший вклад в загрязнение атмосферного воздуха вносят предприятия черной и цветной металлургии, а также предприятия по добыче полезных ископаемых и производству электроэнергии. Выбросы от автотранспорта стали сравнимы с выбросами от стационарных источников и уже составляют почти половину всех выбросов в стране.

Анализ динамики выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух Российской Федерации от передвижных источников за последние 10 лет показал [3], что из всего многообразия передвижных источников автомобильный транспорт остается главным загрязнителем атмосферного воздуха. На его долю приходится около 42 % суммарных по России выбросов загрязняющих веществ в атмосферу и 94,5 % – от транспортного комплекса. Интенсивный рост численности автомобильного парка обусловил существенное повышение уровня выбросов загрязняющих веществ. При этом наиболее быстрыми темпами расширяется парк легковых автомобилей и автобусов, парк грузовых автомобилей увеличивается в три раза медленнее. Как видно (см. рисунок),



при увеличении количества единиц автомобильного транспорта за десятилетие в 1,5 раза почти на такую же величину (в 1,4 раза) увеличились и его выбросы.



Динамика объема выбросов в атмосферу автомобильным транспортом в Российской Федерации в сравнении с количественным изменением автопарка

С экономической точки зрения выбросы вредных веществ движущимся автомобилем выступают как вредный побочный продукт, который представляет для автомобилиста бесплатную величину, поскольку за ухудшение качества воздуха до настоящего времени не существует рыночной цены, а рассматриваемый случай является типичным примером негативных технологических внешних экологических эффектов (экстерналий), которые в результате активности одного экономического субъекта распространяются на другие экономические субъекты, не подвергаясь регулированию ценового механизма. Технологические экстерналии приводят к изменениям функции полезности или производственной функции третьих лиц, неэффективному распределению ресурсов, обуславливая сбои в действии рыночного механизма – «провалы рынка», что в конечном итоге ведет к потерям общественного благосостояния. В основе этих сбоев лежат искаженные ценовые структуры, которые не обеспечивают выявления и учета внешних издержек [4, 5].

С целью решения данной проблемы Комиссией Евросоюза рекомендовано рассчитывать внешний ущерб от загрязнения атмосферы автотранспортом и обеспечивать его интернализацию, т.е. преобразование во внутренние издержки виновника загрязнения, посредством применения различных инструментов – налогов, стандартов, платежей, обеспечивая в результате превращение самих автомобилистов в деятельных участников процесса рационализации транспортной нагрузки и снижения экономического ущерба от загрязнения атмосферы. Для возможности адекватной оценки ущерба от автотранспортного загрязнения и введения на этой основе соответствующего компенсационно-стимулирующего механизма целесообразно [6] исходить из учета нескольких обстоятельств.

1. Поскольку при анализе загрязнения автотранспортом предметом рассмотрения являются разнообразные вредные вещества (оксиды азота, углерода, взвешенные вещества и др.), негативно влияющие на здоровье и продолжительность жизни человека, объекты недвижимости, а также окружающую природную среду, эти влияния необходимо идентифицировать, измерить количественно и оценить путем расчета соответствующего экономического ущерба. При этом следует учитывать, что количественно одинаковые выбросы вредных веществ в различных регионах могут оказывать существенно различное негативное влияние вследствие особенностей пространственного распространения и экологической емкости территории, а также различного распределения населения (его плотности) по отдельным регионам страны и в пограничных государствах.

2. В ходе интернализации ущерба от загрязнения атмосферного воздуха необходимо соблюдать принцип экономической эффективности, имея в виду, что оптимальный уровень загрязнения среды достигается в точке, в которой предельные издержки по сокращению загрязнения равняются предельным затратам, связанным с покрытием нанесенного ущерба (предельному ущербу),

## Экологическая химия

поскольку в этой точке общие издержки экономической системы в расчете на единицу загрязнения минимальны. Учитывая, что вопрос об использовании транспортных средств анализируется при заданной мощности инфраструктуры для поиска оптимального варианта интернализации и ценообразования следует принимать во внимание только краткосрочные общественные предельные издержки, т.е. издержки, приходящиеся на километр автопробега.

С учетом того, что автомобили, оснащенные неодинаковыми двигателями внутреннего сгорания (ДВС) в различной степени загрязняют атмосферу предлагается рассматривать следующие основные типы автотранспортных средств:

- искровой двигатель с принудительным зажиганием, отрегулированный, работающий на бензине без катализатора;
- искровой двигатель с принудительным зажиганием, работающий на бензине, отрегулированный, с трехвыходным катализатором;
- искровой двигатель с принудительным зажиганием, работающий на бензине, отрегулированный, с катализатором по норме Евро 2 и выше;
- искровой двигатель с принудительным зажиганием, отрегулированный, работающий на газовом топливе;
- дизельный мотор, работающий по принципу воспламенения от сжатия;
- гипотетический (условный «средний») автомобиль, соответствующий комбинации различных автотехнологий.

Экологический ущерб от загрязнения существенно зависит от скорости движения автомобиля и типа трассы, поэтому для репрезентативного анализа с учетом [4] рекомендуется выделять следующие типы автодорог:

- магистраль с реверсивным движением без ограничения по скорости, средняя скорость 110 км/ч;
- магистраль с ограничением по скорости 90 км/ч, средняя скорость 85 км/ч;
- сельская дорога (между населенными пунктами), средняя скорость 60 км/ч;
- городская дорога в населенных пунктах, средняя скорость 40 км/ч;
- городская дорога с дорожными «пробками», средняя скорость 10 км/ч;
- городская дорога (с заторами в движении), средняя скорость 5 км/ч.

Интернализация экологических экстерналий обусловлена известным критерием экономической эффективности: принятая мера должна отвечать принципу «загрязнитель платит», для реализации которого существуют различные решения [7]. Применительно к автотранспорту к числу самых распространенных из экономических инструментов следует отнести нефтяной налог, систему платы за пользование автодорогами, сертификаты. Использование системы «Road Pricing System» [8, 9] позволяет определить цену на возникающие издержки в зависимости от места их возникновения, типа автомобиля, типа дороги и адекватно, «справедливо» интернализировать ущерб. Расчет экологических экстерналий от загрязнения атмосферного воздуха автотранспортом и их интернализация являются важным шагом в направлении повышения экологической сознательности водителей, создания у них экономических стимулов для поддержания экологически «дружественного» автомобильного движения.

В процессе эксплуатации автомобиля в атмосферу выбрасывается множество различных загрязняющих веществ, в том числе высокотоксичных. Образование первой группы токсичных веществ обусловлено химическими реакциями окисления топлива, протекающими преимущественно в процессе его сгорания в цилиндрах ДВС. Вторая группа токсичных веществ образуется при взаимодействии азота с избыточным количеством кислорода в продуктах сгорания. Основными токсичными составляющими выбросов автомобиля являются отработавшие газы и испарения топлива из системы питания двигателя. Отработавшие газы содержат оксид углерода, углеводороды ( $C_xH_y$ ), оксиды азота ( $NO_x$ ), бенз(а)пирен, альдегиды, сажу и др. Смесь части отработавших газов, проникшей через неплотности поршневых колец в картер двигателя, образуют с парами моторного масла картерные газы.

Токсикологическая характеристика отработавших газов в существенной степени зависит от температуры среды: чем больше нагрузка двигателя, тем выше температура в камере сгорания, и соответственно значительней выброс оксидов азота. Температура в зоне горения во многом зависит от состава смеси: слишком обедненная или обогащенная смесь при горении выделяют меньшее количество теплоты, процесс сгорания замедляется и сопровождается большими потерями

теплоты. В таких условиях выделяется меньшее количество  $\text{NO}_x$ , когда состав смеси близок к стехиометрическому объем выбросов растет.

Составляющие загрязнителей атмосферы автотранспортом по данным [10] распределяются следующим образом:

- отработавшие газы, выбрасываемые через выхлопную трубу, – более 65%;
- картерные газы – около 20%;
- углеводороды в результате испарения топлива из системы (бака, карбюратора, трубопроводов) – до 15%.

Как показали исследования [10] автомобильные выбросы распространяются и трансформируются в атмосфере по определенным закономерностям. Так, твердые частицы размером более 0,1 мм оседают преимущественно из-за действия гравитационных сил, частицы, размер которых менее 0,1 мм, а также газовые примеси в виде  $\text{CO}$ ,  $\text{C}_x\text{H}_y$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$  распространяются в атмосфере под воздействием процессов диффузии. Они вступают в физико-химическое взаимодействие между собой и с компонентами атмосферы, их действие проявляется на локальных территориях в пределах определенных регионов. Рассеивание примесей в атмосфере является неотъемлемой частью процесса загрязнения и зависит от целого ряда факторов. Степень загрязнения атмосферного воздуха выбросами автотранспорта зависит от возможности переноса загрязняющих веществ на значительные расстояния, уровня их химической активности, метеорологических условий распространения и др.

Анализ данных, приведенных в таблице, показывает, что наибольшей токсичностью обладает выхлопные газы карбюраторных двигателей, в частности, за счет большего выброса  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{C}_n\text{H}_m$ . Дизельные ДВС выбрасывают в больших количествах сажу, которая в чистом виде практически не токсична, однако частицы сажи несут на своей поверхности частицы токсичных и канцерогенных веществ. Сажа может длительное время находиться во взвешенном состоянии в воздухе, увеличивая тем самым время воздействия токсических веществ на человека.

Ориентировочный состав выхлопных газов автомобиля [10]

Компоненты	Содержание компонента, об. %	
	Карбюраторные ДВС	Дизельные ДВС
$\text{N}_2$	74–77	76–78
$\text{O}_2$	0,3–8,0	2,0–18
$\text{H}_2\text{O}$ (пары)	3,0–5,5	0,5–4,0
$\text{CO}_2$	5,0–12	1,0–10
$\text{H}_2$	0–5,0	–
$\text{CO}$	0,5–12	0,01–0,5
$\text{NO}_x$	до 0,8	0,0002–0,5
$\text{C}_n\text{H}_m$	0,2–3,0	0,009–0,5
Альдегиды	до 0,2 мг/л	0,001–0,09 мг/л
Сажа	0–0,04 г/м <sup>3</sup>	0,01–1,1 г/м <sup>3</sup>
Бенз(а)пирен	10–20 мкг/м <sup>3</sup>	до 10 мкг/м <sup>3</sup>

При этом компоненты вредных выбросов с повышенной реакционной способностью взаимодействуют между собой, а также с компонентами атмосферного воздуха путем физического, химического и фотохимического взаимодействий. В случае физического реагирования происходит конденсация паров кислот во влажном воздухе с образованием аэрозолей, уменьшение размеров капель жидкости в результате испарения в сухом теплом воздухе. Жидкие и твердые частицы могут объединяться, сорбировать или растворять газообразные вещества. Реакции синтеза и распада, окисления и восстановления осуществляются между газообразными компонентами загрязняющих веществ и атмосферным воздухом. Некоторые процессы химических преобразований начинаются непосредственно с момента поступления выбросов в атмосферу, другие – при появлении для этого благоприятных условий, в том числе необходимых реагентов, солнечного излучения, ряда других факторов.

Оксид углерода в атмосфере достаточно быстро диффундирует и, как правило, не достигает высокой концентрации. Он интенсивно поглощается почвенными микроорганизмами, в атмосфере может окисляться до  $\text{CO}_2$  при наличии сильных окислителей ( $\text{O}$ ,  $\text{O}_3$ ), перекисных соединений и свободных радикалов. Углеводороды в атмосфере подвергаются различным превращениям (окислению, полимеризации), взаимодействуя с другими атмосферными загрязнителями, прежде всего под действием солнечной радиации. В результате этих реакций образуются перекиси, свободные радикалы, соединения с оксидами азота и серы. Сернистый газ ( $\text{SO}_2$ ) в атмосфере окисляется до сернистого ангидрида ( $\text{SO}_3$ ) или вступает во взаимодействие с другими соединениями, в частности с углеводородами. Окисление сернистого ангидрида в серный ангидрид происходит в атмосфере при фотохимических и каталитических реакциях. В обоих случаях конечным продуктом является аэрозоль или раствор серной кислоты в дождевой воде. В сухом воздухе окисление сернистого газа происходит медленно, при наличии в воздухе оксидов азота скорость окисления сернистого ангидрида увеличивается независимо от влажности воздуха [11].

В рассматриваемом случае фотохимический смог – это комплексная смесь, образующаяся при воздействии солнечного света из двух основных компонентов выбросов автомобильных двигателей:  $\text{NO}$  и углеводородных соединений. Другие вещества также могут участвовать в образовании смога, однако они не являются основными носителями высокого уровня окислительной активности, характерной для смога. Очевидно, что стабильные метеорологические условия благоприятствуют развитию смога, поскольку в этом случае городские эмиссии удерживаются в атмосфере в результате инверсии, увеличивается продолжительность контакта и реакций, возникают препятствия рассеиванию, так как новые эмиссии и реакции добавляются к уже имеющимся [12]. Помимо метеорологических факторов самоочищения атмосферы некоторые компоненты вредных выбросов автомобильного транспорта участвуют в процессах взаимодействия с компонентами воздушной среды, результатом которых является возникновение новых вредных веществ – вторичных атмосферных загрязнителей. Очевидно, что последние при определенных условиях могут вступать в физико-химическое взаимодействие с компонентами атмосферного воздуха.

Многообразие продуктов выхлопа автомобильных двигателей может быть классифицировано [13] по группам, сходным по характеру воздействия на организмы или химической структуре и свойствам:

– азот, кислород, водород, водяной пар и углекислый газ, содержание которых в атмосфере в обычных условиях не достигает уровня, вредного для человека; оксид углерода, наличие которого характерно для выхлопных газов всех типов бензиновых ДВС; оксиды азота (около 98%  $\text{NO}$ , около 2%  $\text{NO}_2$ ), которые по мере пребывания в атмосфере соединяются с кислородом; углеводороды (алканы, алкены, алкадиены, циклоалканы, ароматические соединения); альдегиды; сажа; серистый ангидрид.

Технические нормативы выбросов в отношении автомобильной техники, выпускаемой в обращение на территории Российской Федерации, определены Специальным техническим регламентом «О требованиях к выбросам автомобильной техникой, выпускаемой в обращение на территории Российской Федерации, вредных (загрязняющих) веществ» [14].

В Челябинской области основными отраслями промышленности, загрязняющими атмосферный воздух селитебных зон, являются предприятия черной и цветной металлургии, топливно-энергетического комплекса, горнодобывающей и перерабатывающей промышленности, а также автомобильный транспорт. Ведущими загрязнителями атмосферного воздуха (превышающими ПДК в 5 и более раз) являются пыль, бенз(а)пирен, фенол и его производные. Превышение гигиенических нормативов в 5 и более раз зафиксировано на автомагистралях в г. Челябинске во всех контролируемых точках по пыли, углеводородам, саже. Выбросы в атмосферный воздух от автомобильного транспорта по области составляют около четверти суммарных выбросов от стационарных и передвижных источников [2].

В соответствии с данными Государственного доклада «О состоянии окружающей среды Челябинской области в 2007 году» [15] выбросы загрязнений в атмосферный воздух от передвижных источников составили в области 417,815 тыс. т, в т.ч. от автомобильного транспорта – 357,476 тыс. т. При этом в 2007 г., по сравнению с 2006 г. они увеличились на 101,176 (20,5 %) тыс. т, в т.ч. от автомобильного транспорта – на 19,635 тыс. т.

Согласно информации Управления государственной инспекции безопасности дорожного движения по Челябинской области по состоянию на 01.01.2008 в Челябинской области зарегистрировано 899 222 транспортных средства, в т.ч. грузового транспорта – 108 460, легкового – 677 470. В г. Челябинске на 01.01.2008 эксплуатировалось 285 877 единиц (2006 г. – 259 987 единиц) автотранспорта, в т.ч. автомобилей государственной и иной форм собственности – 37 335 единиц, автомобилей индивидуального пользования – 248 542 единицы. Суммарный выброс вредных веществ от автомобилей составил 127,158 тыс. т, в т.ч. окиси углерода – 84,645 тыс. т, окиси азота – 26,246 тыс. т, углеводородов ЛОС – 14,313 тыс. т, сернистого ангидрида – 1,512 тыс. т, сажи – 0,442 тыс. т.

Контроль в области за выполнением требований Федерального Закона от 22.03.2003 № 34ФЗ «О запрете производства и оборота этилированного бензина в Российской Федерации» осуществляется Управлением Роспотребнадзора по Челябинской области. По данным Челябинского филиала ФГУ «Управление по обеспечению энергоэффективности и энергосбережения в Южно-Сибирском регионе», с 01.07.2004 до настоящего времени этилированные автомобильные бензины в лабораторию ФГУ «Челябэнергонадзор» не поступали, также при проведении проверок нефтебаз и АЗС случаев изготовления, приема, хранения и реализации этилированных бензинов на территории Челябинской области не выявлено [15]. Данное обстоятельство является весьма положительным, поскольку заметно сокращает загрязнение окружающей среды чрезвычайно токсичным свинцом.

Выхлопы автотранспорта вызывают негативные изменения в окружающей среде, воздействуя на человека, животный и растительный мир, ухудшая качество атмосферного воздуха и состояние почвы, а также нанося ущерб материальным ценностям (здания, строения, металлические сооружения и др.). Кроме ущерба, наносимого здоровью человека, флоре и фауне, существуют проблемы глобального характера, вызванные отчасти и автотранспортом. Так, вследствие фотохимических процессов из окислов азота и углеводородов, под воздействием солнечного света, образуется озон, который может находиться в атмосфере от нескольких суток до нескольких месяцев. Вред от увеличения концентрации озона в атмосферном воздухе может быть соответствующим образом рассчитан, однако количественная оценка вреда, обусловленного изменением климата, является достаточно сложной задачей, причиной чего является тот факт, что его последствия проявляются глобально и затрагивают не одно поколение людей, животных и растений. Поэтому в данном контексте при изучении проблемы экологического развития автотранспортного движения основная задача заключается в сокращении выбросов CO<sub>2</sub>.

Результаты исследования по теме «Разработка и оценка комплекса мер по снижению воздействия выбросов автотранспорта в г. Челябинске», выполненного ФГУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии в Челябинской области» [16], а также работы [2, 15, 17–19] и др. убедительно свидетельствуют о негативном влиянии чрезмерного загрязнения атмосферы на состояние здоровья населения Челябинской области, а также других областей Российской Федерации.

При этом следует отметить, что число людей, предпочитающих ходить пешком или ездить на велосипеде при условии обеспечения безопасных и удобных маршрутов, весьма велико, и это уже достаточное основание [20] для того, чтобы отдельные улицы или отрезки дорог были выделены для этих целей. Очевидно, чтобы такой экологически чистый немоторизованный вид передвижения как велосипед стал более распространенным, он должен иметь приоритет, равный скоростному автомобильному транспорту.

### **Заключение**

Основываясь на результатах выполненного анализа, принимая во внимание имеющийся отечественный и зарубежный опыт, считаем целесообразным в целях эффективного решения актуальной для Российской Федерации проблемы минимизации экологического ущерба от загрязнения окружающей среды автотранспортом и возможности создания эффективного экономического механизма адекватной компенсации наносимого им экологического ущерба рекомендовать соответствующим органам исполнительной власти:

– поручить соответствующим научно-исследовательским организациям разработать методику оценки ущерба от загрязнения атмосферного воздуха автотранспортными средствами и на этой основе путем интернализации обеспечить компенсацию наносимого ими экологического ущерба, придав документу статус нормативно-правового документа федерального значения, учи-

тывающего региональные особенности (вариант экологизации налоговой системы, эффективно используемой в странах ЕС с конца 90-х гг. XX в.);

– повысить привлекательность для населения городского общественного транспорта (троллейбус, трамвай, автобус, в перспективе – метро) за счет использования более современного и значительно более комфортабельного парка машин с обязательным выделением для наземного общественного транспорта отдельной (правой) специальной полосы на проезжей части, что, как показывает многолетний зарубежный опыт, позволяет увеличить среднюю скорость движения общественного транспорта более чем в два раза и в целом в значительной мере оптимизировать скоростные режимы всего автотранспорта;

– увеличить размер штрафов за правонарушения для водителей и пешеходов до уровня европейских стран, при этом приоритет – пешеходу;

– запретить (резко ограничить) въезд в пределы города транзитного грузового автотранспорта; в существенно большей мере, чем это имеет место, ограничить движение городского грузового автотранспорта в центре города и на прилегающих к нему территориях, при необходимости – вводить другие (в том числе временные) ограничения для всех участников движения, кроме специального автотранспорта;

– расширить строительство многоуровневых наземных и подземных паркингов, ускорить, там, где это необходимо, строительство объездных дорог, увеличить количество надземных (подземных) пешеходных переходов, ликвидировать (сократить) многочисленные примыкания к проезжей части;

– оперативно ликвидировать заторы и пробки на дорогах, особенно на напряженных городских участках, возникающие в результате ДТП, технических неисправностей автотранспорта и пр., с использованием современных технических средств контроля за ситуацией и эффективной системы эвакуации транспорта, затрудняющего движение.

– не допускать при расширении полотна дороги нарушений федерального законодательства, а также нормативов СНиП и СанПиН в части ущемления права проживающих жильцов на минимально допустимое расстояние от стены жилого дома до края полотна дороги, а также минимальной площади (количества) зеленых насаждений;

– более активно проводить мероприятия по благоустройству улиц и автостоянок, по ремонту, своевременной уборке, поливке и мойке дорожных покрытий;

– обеспечить немоторизованному виду передвижения (на велосипеде) безопасные и удобные (сезонные) маршруты, а также приоритет, равный скоростному транспорту.

– ввести в установленном порядке более жесткие экологические стандарты (к 2012 г. – Евро III, IV, к 2020 г. – Евро V, VI) на автомобильную технику, выпускаемую в обращение на территории Российской Федерации, а также на все виды используемого ими моторного топлива в целях соответствия европейским экологическим классам;

– осуществлять руководством соответствующих служб постоянный контроль за исполнением выше перечисленных пунктов.

### Литература

1. Гусев, А.А. Современные экономические проблемы природопользования / А.А. Гусев. – М.: Междунар. отношения, 2004. – 208 с.
2. Официальный сайт Министерства природных ресурсов Российской Федерации. – <http://www.mnr.gov.ru>.
3. Шеховцов, А.А. Загрязнение воздуха в России: 1992–2006 / А.А. Шеховцов // Россия в окружающем мире: аналитический ежегодник – М.: Изд-во МНЭПУ, 2008. – С. 68–96.
4. Пахомова, Н. Экологический менеджмент / Н. Пахомова, К. Рихтер, А. Эндрес. – СПб.: Питер, 2004. – 352 с.
5. Гофман, В.Р. Экологические и социальные аспекты экономики природопользования / В.Р. Гофман. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2001. – 631 с.
6. Weinreich, S. Die externen Luftverschmutzungskosten des motorisierten Individualverkehrs in Deutschland: ein regionaler Vergleich / S. Weinreich // Zentrum für Europäische Wirtschaftsforschung. – 2000. – Oktober – No. 00–57.

7. Гофман, В.Р. Экономика природопользования: методическое пособие / В.Р. Гофман. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2007. – 101 с.
8. <http://www.zew.de/de/publikationen/publikation.php3?action=detail&nr=774/2008/12/18>.
9. <http://www.ecolru.de/de/avto.technology=detail=74/2008/12/18>.
10. Ушаков, С.А. Экологическое состояние территории России / С.А. Ушаков, Я.Г. Кац. – М.: Академия, 2004. – 128 с.
11. <http://www.nii-atmosphere.ru/files/PUBL/publ.htm/2009/01.23>.
12. Назаров, И.М. Метеорология и гидрология / И.М. Назаров, А.Ф. Яковлев. – М.: Изд-во Прогресс, 2002. – 26 с.
13. Ложкин, В.Н. Автомобильный транспорт как источник загрязнения окружающей природной среды / В.Н. Ложкин, В.С. Шкрабак. – СПб.: Изд. НПК «Атмосфера», 2003. – 307 с.
14. Специальный технический регламент «О требованиях к выбросам автомобильной техникой, выпускаемой в обращение на территории Российской Федерации, вредных (загрязняющих) веществ» (Утвержден Постановлением Правительства РФ от 12 октября 2005 г. № 609; в ред. Постановления Правительства РФ от 27.11.2006 № 718).
15. <http://www.ecol.ural-ecol.uu.ru/2009/01/12>.
16. <http://www.ecol.ural-ecol.uu.ru/ecskluziv/uralshin.doc/2009/01/27>.
17. Ревич, Б.А. «Горячие точки» химического загрязнения окружающей среды и здоровье населения России / Б.А. Ревич. – М.: Акрополь, 2007. – 192 с.
18. Яблоков А.В. Россия: здоровье природы и людей / А.В. Яблоков. – М.: Галлея-принт, 2007. – 224 с.
19. Гофман, В.Р. Экологические и социальные аспекты безопасности жизнедеятельности / В.Р. Гофман. – Челябинск: Изд. ЮУрГУ, 2005. – 331 с.
20. Ньюман, П. Экологизация городского транспорта / П. Ньюман, Д. Кенурти // Россия в окружающем мире: аналитический ежегодник – М.: Изд-во МНЭПУ, 2008. – С. 147–182.

*Поступила в редакцию 21 января 2009 г.*

## ECOLOGICO-ECONOMICAL ASPECTS OF CHEMICAL POLLUTION OF ENVIRONMENT BY MOTOR TRANSPORT

Thanks to active policy of developed countries in the direction of industrial manufacture ecologization, but also because of increasing number of automobiles run in the world, the motor transport has become one of the major sources of atmospheric pollution. It has been shown that minimization of ecological damage from environmental pollution by the motor transport and creation of effective economic mechanism of adequate compensation of ecological damage brought by it, comes forth as the problem of current importance; the possible ways of solution have been offered.

*Keywords: chemical pollution, motor transport, environmental economics.*

**Hoffman Valeri Rafaelievich** – Cand. Sc. (Engineering), Associate Professor, Ecology and Nature Management Subdepartment, South Ural State University.

Гофман Валерий Рафаэльевич – кандидат технических наук, доцент, кафедра «экология и природопользование», Южно-Уральский государственный университет.

e-mail: tree@74mail.ru

**Nikonova Elena Leonidovna** – Undergraduate of Chemical Department, South Ural State University.

Никонова Елена Леонидовна – студентка химического факультета, Южно-Уральский государственный университет.

**Kazakov Anton Sergeevich** – Undergraduate of Chemical Department, South Ural State University.

Казаков Антон Сергеевич – студент химического факультета, Южно-Уральский государственный университет.

# Физическая химия

УДК 546.654–3:541.18+547+532.783+532.14

## ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ЦИРКОНОГЕЛЕЙ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИМ И ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМ МЕТОДАМИ

*Е.А. Никитин, М.Ю. Белканова, А.А. Лымарь, В.В. Авдин*

Изучены оксигидраты циркония, синтезированные методом быстрого (5 с), медленного (5 суток) и сверхмедленного (5 мес.) гидролиза аммиаком и едким натром из водных растворов оксихлорида циркония. При медленном гидролизе ряд образцов получали с введением в реакционную среду неионогенного ПАВ. Образцы изучили методом ИК-спектроскопии. Соотнесение частот полученных максимумов проводили по литературным и расчётным данным. Для низкомолекулярных агрегатов оксигидрата циркония рассчитанных *ab initio* методом ZINDO/1 вычислили ИК спектры. В результате быстрого гидролиза едким натром в исследуемых образцах наблюдается максимальное количество концевых  $\text{H}_2\text{O}$ -групп, межмицеллярных мостиковых связей  $\text{Zr-H}_2\text{O-Zr}$ , а также связей  $\text{Zr=O}$ . Доля внутримицеллярных мостиковых оксо- и ол-связей незначительна. В цирконогелях, полученных сверхмедленным гидролизом, доля ол-связей, особенно внутримицеллярных, высока. Эти гели имеют максимальную полимерную связанность. В образцах, полученных медленным гидролизом с применением ПАВ, обнаружены максимальные доли внутримицеллярных связей  $\text{Zr-H}_2\text{O-Zr}$  и  $\text{Zr-OH-Zr}$ .

*Ключевые слова:* структурирование неорганических материалов, расчёт *ab initio* цирконогелей, ИК-спектры цирконогелей.

### Введение

Общепринятый способ синтеза оксигидратных материалов – быстрый щелочной гидролиз солей тяжелых металлов. Такой способ позволяет получить ксерогели с высокой дисперсностью. Однако сорбционная активность определяется не только площадью поверхности, но и доступностью сорбционных центров. Малые и сверхмалые скорости гелеобразования создают благоприятные условия для формирования надмолекулярных структур с развитой поверхностью, доступными сорбционными центрами.

### Экспериментальная часть

Оксигидраты циркония синтезировали при помощи гидролиза аммиаком или едким натром водных растворов оксихлорида циркония. Исходная концентрация соли – 0,0175 моль/л, конечная концентрация (после введения всего осадителя) – 0,014 моль/л, концентрация щелочного агента – 0,1 моль/л, ёмкость реактора – 5 л, исходный объём маточного раствора – 4 л, конечный – 5 л, рН синтеза – 9,15, время введения щелочного агента составило 5 с для быстрого гидролиза, 120 ч (5 суток) для медленного гидролиза, 3600 ч (5 мес.) для сверхмедленного синтеза.

Для замедления скорости гелеобразования в систему с медленным гидролизом вводили неионогенное ПАВ – моноалкилфениловый эфир полиэтиленгликоля (ОП-10,  $\text{R-C}_6\text{H}_4\text{-O-(C}_2\text{H}_4\text{-O)}_n\text{-H}$ , где R – алкил  $\text{C}_8\text{...C}_{10}$ ,  $n = 9$  или 10). ПАВ создаёт структурно-механический барьер, препятствующий коагуляции гидрофобных золь гидроксидов металлов [1]. Для предотвращения изменения концентрации ПАВ в системе в процессе синтеза, ОП-10 добавляли как в исходный раствор оксихлорида циркония, так и в раствор аммиака до концентрации 1 % (по массе), что значительно превышает критическую концентрацию мицеллообразования.

При малых скоростях гидролиза существенное влияние на гелеобразование оказывает электромагнитное излучение [2]. В зависимости от скорости гидролиза и диапазона длин волн облучение светом может как ускорять, так и замедлять гелеобразование. Маточный раствор облучали



светом натриевой лампы со светофильтром, пропускающим в основном линии натрия – 589 и 589,6 нм (интенсивность прочих линий – менее 10 %). Освещённость (1500 лк) контролировали с помощью люксметра. Доза составила 180 000 лк·ч (время облучения – 120 ч).

Гели, полученные медленным и сверхмедленным гидролизом без ПАВ, не отмывали, т.к. в данных условиях окклюзии примесей из маточного раствора не происходит [3]. Цирконогели, полученные при быстром гидролизе или с введением ПАВ, отмывали дистиллированной водой или изопропиловым спиртом по результатам предварительных исследований отмывки.

Полученные образцы изучили методом ИК-Фурье спектроскопии (спектрометр Nicolet-380, суспензия в среде вазелинового масла).

Компьютерное моделирование низкомолекулярных агрегатов оксигидрата циркония состава  $(\text{ZrO}(\text{OH})_2)_n$  с различной степенью гидратации производилось при помощи комбинированной методологии, включающей вероятностное моделирование структуры с использованием метода Монте-Карло и оптимизацию геометрии (*ab initio* UHF, 3–21G). Расчет колебательных спектров проводили полуэмпирическим методом ZINDO/1.

Наиболее показательными являются гели, полученные при следующих условиях:

I – медленный (5 суток) гидролиз аммиаком с облучением натриевой лампой,

II – медленный (5 суток) гидролиз аммиаком с введением в систему ПАВ,

III – сверхмедленный (5 мес.) гидролиз аммиаком,

IV – быстрый (5 с) гидролиз едким натром.

Далее в тексте и рисунках используются те же обозначения условий синтеза.

### Обсуждение результатов

Расчетные колебательные спектры позволяют выделить частоты, соответствующие следующим связям: координационная связь между атомом циркония и молекулой воды; мостиковые связи, образованные аква-группами; мостиковые гидроксо- и оксосвязи; валентные связи между атомом циркония и концевой гидроксогруппой; валентная связь между атомами циркония и кислорода; водородные связи; колебания молекулы воды. Диапазон расчетного спектра охватывает область до  $6350 \text{ см}^{-1}$ , что превышает рабочую область ИК-Фурье спектрометра.

В литературе отмечается, что для воды в неорганических соединениях характерны полосы поглощения при  $3550\text{--}3200$ ,  $1630\text{--}1600$  и в низкочастотной области при  $600\text{--}200 \text{ см}^{-1}$ , однако колебательные спектры весьма чувствительны к окружению молекул воды [4]. Существенно усложняет спектр и наличие тонкой структуры этих полос, а также смешение колебаний молекул воды в низкочастотной области между собой и с колебаниями соседних атомных групп (например, гидроксо- и оксосвязей), что наблюдалось в расчетных спектрах. Так, расчет показал, что структура спектра сильно усложняется при повышении степени полимеризации и гидратации низкомолекулярных агрегатов. В спектре появляются колебательные полосы высокой интенсивности в области  $3400\text{--}4800 \text{ см}^{-1}$ , которые соответствуют мостиковым связям, формирующимся с участием одновременно аква- и гидроксогруппы с образованием водородной связи между последними.

Расчетные спектры показывают наличие разных типов одной и той же связи. Так, мостиковым оксо-связям гидратированного тримера соответствуют частоты в областях  $1000\text{--}1100 \text{ см}^{-1}$ ,  $740\text{--}800 \text{ см}^{-1}$ ,  $540\text{--}590 \text{ см}^{-1}$  и  $380\text{--}440 \text{ см}^{-1}$  (см. рис. 1 а). С увеличением степени гидратации и полимеризации число мостиковых оксо-связей растет (см. рис. 1 б). При этом затруднительно выделить индивидуальные колебания одной связи в низкочастотной области из-за смешения колебаний между собой и с колебаниями, соответствующими оловым мостиковым связям и аква-группам. Однако при переходе к более высоким частотам влияние смешения существенно снижается, и в области  $1020\text{--}1200 \text{ см}^{-1}$  для всех рассчитанных гидратированных и негидратированных агрегатов можно обнаружить полосы, соответствующие исключительно мостиковым оксо-связям (можно назвать их «характеристическими»).

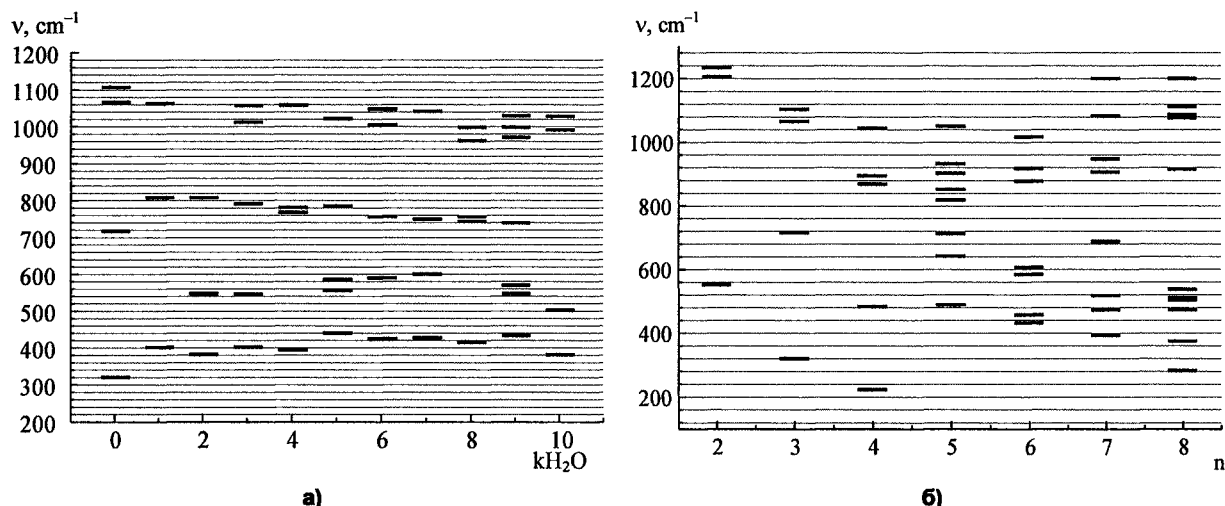


Рис. 1. Рассчитанные частоты колебаний мостиковых оксо-связей низкомолекулярных агрегатов цирконогелей с различной степенью гидратации (k) и полимеризации (n): а)  $[ZrO(OH)_2]_n \cdot kH_2O$ , б)  $[ZrO(OH)_2]_n$

Полосы, соответствующие валентным связям цирконий – кислород, находятся в области частот  $1200-1280\text{cm}^{-1}$  расчетных колебательных спектров (см. рис. 2).

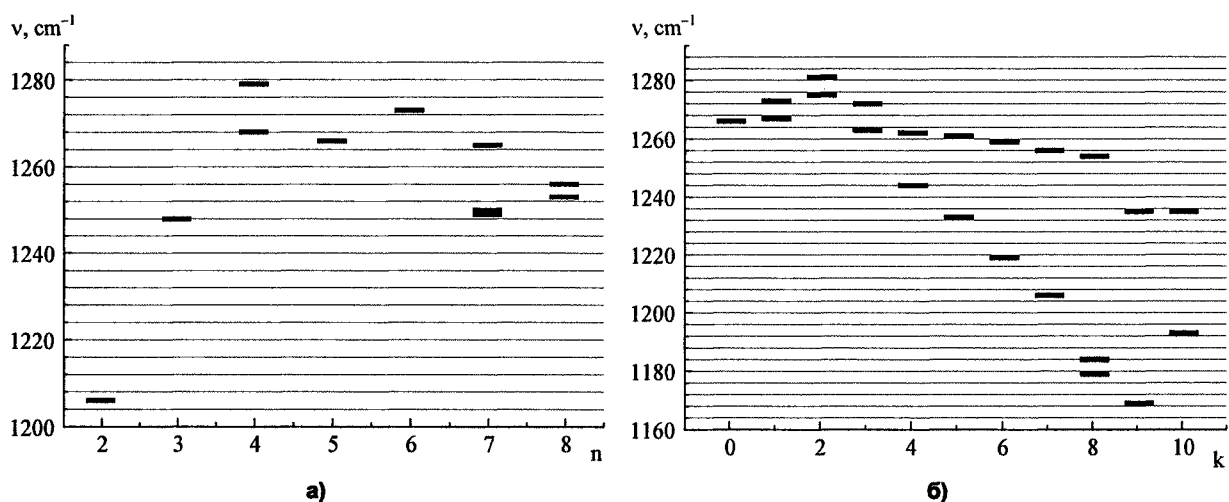


Рис. 2. Рассчитанные частоты колебаний валентных связей цирконий-кислород для низкомолекулярных агрегатов цирконогелей с различной полимеризацией (n) и гидратацией (k): а)  $[ZrO(OH)_2]_n$ , б)  $[ZrO(OH)_2]_n \cdot kH_2O$

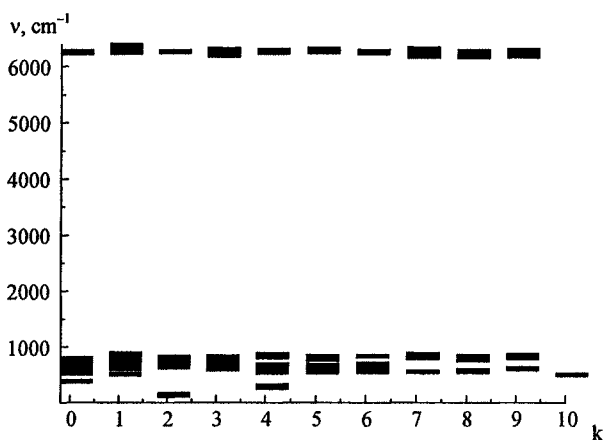


Рис. 3. Рассчитанные частоты колебаний мостиковых ОН-связей пентамера  $[ZrO(OH)_2]_5 \cdot kH_2O$  с различной степенью гидратации

Количество мостиковых оловых связей и конечных ОН-групп резко возрастает с увеличением степени полимеризации. Расчет подтверждает, что в области до  $1000\text{cm}^{-1}$  колебания этих связей очень чувствительны к окружению. В высокочастотной области спектра (выше  $6000\text{cm}^{-1}$ ) влияние окружения на оловые мостиковые связи снижается (см. рис. 3). Полосы в интервале  $6200-6400\text{cm}^{-1}$ , соответствующие колебаниям конечных ОН-групп, завершают высокочастотную область расчетного спектра.

ИК спектры аппроксимировали минимальным количеством кривых Лоренца общепринятым способом [5].

Соотнесение частот полученных максимумов проводили с использованием литературных [6, 7] и собственных расчётных данных. Расчет показывает, что одной и той же связи может соответствовать набор спектральных частот. Так, мостиковые связи могут находиться как на поверхности полимерного агрегата оксигидроксида циркония, так и внутри его. Кроме того, в низкочастотной области существенно влияние смещение колебаний, соответствующих данной связи, как между собой, так и с колебаниями соседних атомных группировок. Отсутствие лоренциана в соответствующей области свидетельствует скорее не о полном отсутствии данного типа связи, но о низкой их доле в данном образце.

Результаты расшифровки ИК-спектров цирконогелей

Условия получения	Параметры кри- вых Лоренца	Деформационные колеба- ния связей Zr=O	Деформационные колеба- ния связей Zr-O-Zr	Деформационные колеба- ния связей Zr-OH-Zr	Валентные колебания адсорбированного углекислого газа			Деформационные колеба- ния связей Zr-H <sub>2</sub> O-Zr	Валентные колебания внутримицеллярных связей Zr-OH-Zr	Валентные колебания свя- зей Zr-H <sub>2</sub> O-Zr	Валентные колебания межмицеллярных связей Zr-OH-Zr	Валентные колебания кон- цевых OH групп
					1327	1391	1528					
I	Вершина, см <sup>-1</sup>	—	561	854	1327	1391	1528	1633	2289	2871	3298	3540
	Площадь, см <sup>-2</sup>	—	20869	15257	1258	1800	5507	3082	20619	33388	17852	6686
	Полуширина, см <sup>-1</sup>	—	364	342	46	76	140	87	772	696	395	158
II	Вершина, см <sup>-1</sup>	466	—	830	1330	1412	1552	1644	2610	3060	3365	3550
	Площадь, см <sup>-2</sup>	53930	—	23584	2700	4100	8900	3383	42175	31508	18229	8855
	Полуширина, см <sup>-1</sup>	563	—	443	66	125	138	73	845	481	266	134
III	Вершина, см <sup>-1</sup>	434	644	866	1333	1401	1533	1634	2590	3089	—	3485
	Площадь, см <sup>-2</sup>	7430	9284	5175	600	1000	3000	1783	21708	18629	—	13755
	Полуширина, см <sup>-1</sup>	222	301	240	38	59	126	80	1034	738	—	469
IV	Вершина, см <sup>-1</sup>	452	708	900	1336	1399	1541	1635	—	2735	3206	3497
	Площадь, см <sup>-2</sup>	23730	11784	4375	600	700	3900	2183	—	32508	23329	11055
	Полуширина, см <sup>-1</sup>	345	275	177	33	40	117	64	—	790	452	215

### Заключение

Быстрый щелочной гидролиз (способ IV) приводит к снижению доли внутримицеллярных оловых связей и появлению большого количества межмицеллярных мостиковых связей. По-видимому, в таких условиях идет формирование высокодисперсных оксигидратов с низкой упорядоченностью.

Сверхмедленный гидролиз (способ III) приводит к формированию гелей с высокой упорядоченностью внутри полимерных агрегатов, но с низкой межмицеллярной сшивкой (низкая доля межмицеллярных оловых мостиковых связей).

Способ медленного гидролиза с облучением (I) создает условия для перестройки внутренней структуры агрегатов. Об этом свидетельствует снижение доли внутримицеллярных мостиковых связей мостиковых ол-связей по сравнению со способом II и максимальное содержание оксо-связей в образце.

Применение ОП-10 (способ II) снижает долю мостиковых оксо-связей, доля связей Zr=O максимальная по сравнению с остальными способами. Одновременно наблюдается максимальное содержание внутримицеллярных мостиковых ол-связей. По-видимому, формируется высокопористая структура с высокой внутренней упорядоченностью агрегатов, что благоприятствует высокой сорбционной активности оксигидроксилов, синтезированных данным способом.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Челябинской области (проект № 07-03-96056).

### Литература

1. Фридрихсберг, Д.А. Курс коллоидной химии / Д.А. Фридрихсберг. – М.: Химия, 1984. – 368 с.

2. Батист, А.В. Влияние электромагнитного излучения видимого и ультрафиолетового диапазонов на структурообразование оксигидратов циркония, иттрия и лантана: дис. ... канд. хим. наук / А.В. Батист. – Челябинск, 2007. – 180 с.
3. Сухарев, Ю.И. / Ю.И. Сухарев, В.В. Авдин, А.А. Лымарь, В.А. Потёмкин // Журн. физ. химии. – 2004. – Т. 78, №7. – С. 1192–1197.
4. Накамото, К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото. – М.: Мир, 1991. – 536 с.
5. Несмелова, Л.И. Контур спектральной линии и межмолекулярное взаимодействие / Л.И. Несмелова, О.Б. Родимова, С.Д. Творогов. – Новосибирск: Наука, 1986. – 216 с.
6. Беллами, Л. Новые данные по ИК спектрам сложных молекул / Л. Беллами. – М.: Мир, 1971. – 318 с.
7. Кузнецова, Т.Ф. / Т.Ф. Кузнецова, С.И. Еременко, Г.С. Лемешонок // Неорг. мат-лы. – 1998. – Т. 34, № 5. – С. 571-574.

*Поступила в редакцию 12 ноября 2008 г.*

### STUDY OF STRUCTURAL PECULIARITIES OF ZIRCONOGELS WITH QUANTUM CHEMICAL AND IR-SPECTROSCOPIC METHODS

Zirconium oxyhydrates have been studied, synthesized by methods of fast (5 sec), slow (5 days) and ultra-slow (5 months) hydrolysis by ammonia and sodium hydroxide in aqueous solutions of zirconium oxychloride. During slow hydrolysis a number of samples have been got with introduction of non-ionic surfactant into the reaction medium. The samples have been investigated by IR-spectrometry method. Correlation of the maximum frequencies has been carried out with the use of literary and calculation data. For low-molecular aggregates of zirconium onyhydrate, calculated ab initio according to ZINDO/1, the IR-spectra have been calculated.

As the result of fast hydrolysis by sodium hydroxide the investigated samples give evidence of maximal amount of end  $H_2O$ -groups, intermicellar  $Zr-H_2O-Zr$  bridging bonds, as well as  $Zr=O$  bonds. The percentage of intramicellar bridging oxo- and ol-bonds is insignificant. In zirconogels formed by ultra-slow hydrolysis the percentage of ol-bonds, especially intramicellar ones, is high. These gels are characterized by maximal polymer connexity. In the samples formed by slow hydrolysis with introduction of surfactant, the maximal percentages of  $Zr-H_2O-Zr$  and  $Zr-OH-Zr$  intramicellar bonds has been detected.

*Keywords: structuring of inorganic materials, ab initio calculation of zirconogels, IR-spectra of zirconogels.*

**Nikitin Evgeniy Aleksandrovich** – Postgraduate Student, Ecology and Nature Management Subdepartment, South Ural State University.

**Никитин Евгений Александрович** – аспирант, кафедра «Экология и природопользование», Южно-Уральский Государственный Университет.

**Belkanova Marina Yu.** – Cand. Sc. (Chemistry), Associate Professor, Analytical Chemistry Subdepartment, South Ural State University.

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

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

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

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

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

e-mail: avdin@susu.ru

## ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИИ ИОНОВ НИКЕЛЯ И МЕДИ НА БЕНТОНИТОВОЙ ГЛИНЕ ЗЫРЯНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ КУРГАНСКОЙ ОБЛАСТИ

*А.В. Костин, Л.В. Мосталыгина, О.В. Филистеев, О.И. Бухтояров*

Исследованы особенности сорбции ионов меди и никеля на бентонитовой глине Зырянского месторождения. Установлены зависимости величины сорбции от концентрации ионов металлов в диапазоне от 0,01 мг/мл до 25,0 мг/мл, определено, что минимальное время установления равновесия в системе ион металла - бентонитовая глина составляет 3 ч, рН среды влияет на сорбцию ионов  $Ni^{2+}$  и  $Cu^{2+}$ , выявлен характер этой зависимости в интервале рН 2–12. Изучение сорбентов различной природы показало, что активированная содой глина обладает максимальной сорбцией, возможно, вследствие замещения ионов  $Mg^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  в обменном комплексе на ионы  $Na^+$  и увеличения за счет этого доли ионного обмена в общем механизме сорбции.

*Ключевые слова:* бентонитовая глина, природный сорбент, сорбция, механизм сорбции, тяжелые металлы.

### Введение

Поглотительная способность естественных глинистых пород в определенной мере ограничена, поэтому их широкомасштабное использование в качестве природных сорбентов пока в полной мере не реализовано. Вместе с тем повышенная химическая активность некоторых глинистых минералов, обусловленная их высокой степенью дисперсности, особенностями строения и вещественным составом, указывает на наличие большого потенциала этих минералов в использовании для синтеза искусственных и выделения чистых природных алюмосиликатов, которые могут быть применены в качестве высокоэффективных сорбционных материалов.

### Характеристика бентонитовой глины Зырянского месторождения Курганской области

Бентонитовые глины Зырянского месторождения Курганской области составляют 30% от общих запасов всех бентонитовых глин учитываемых по России и относятся к щелочноземельным. Они состоят, в основном, из монтмориллонита с преобладанием кальций-магниевых катионов в обменном комплексе. Кристаллическая решетка монтмориллонита содержит три слоя, образующие элементарные пакеты. Верхний и нижний слои состоят из тетраэдрических алюмосиликатов, между которыми расположен октаэдрический алюмоокислородный слой, где возможно изомерное замещение катионов алюминия и железа (III) на катионы железа (II) и магния. В результате замещения трехвалентных элементов (Al и Fe), на двухвалентные (Fe и Mg) в октаэдрическом слое и четырехвалентного кремния на трехвалентный алюминий в тетраэдрическом слое, трехслойный пакет имеет отрицательный заряд, благодаря которому на поверхности пакета сорбируются одно- и двухвалентные катионы (Na, K, Ca, Mg). Монтмориллонит характеризуется подвижной решеткой, большой активной поверхностью, емкостью катионного обмена и большим объемом связанной воды. В целом, активная поверхность монтмориллонита достигает 700 – 800 м<sup>2</sup>/г и емкость катионного обмена составляет 80 – 150 ммоль/100 г [1]. Средний химический состав бентонитовых глин Зырянского месторождения представлен в табл. 1 [2]. В вертикальном разрезе несколько увеличивается содержание кремнезема и уменьшается содержание глинозема, что связано с увеличением вниз по разрезу количества песчано-алевритовых фракций.

Таблица 1

Химический состав бентонитов в % на абсолютно сухое вещество

Соединение	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	ППП*	Всего
Доля, в %	57,37	0,15	19,40	5,97	0,94	1,81	3,01	1,03	0,04	0,78	0,10	9,4	100

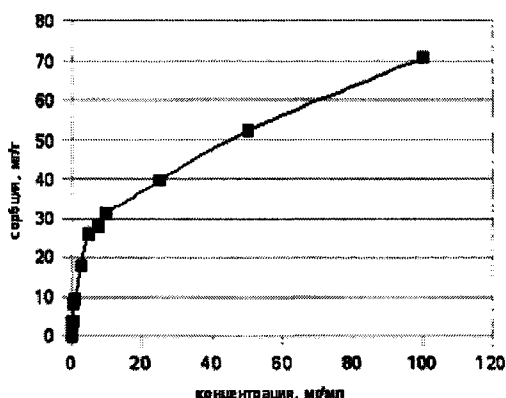
ППП\* – потери после прокаливании.

**Изучение сорбционной способности ионов  $Ni^{2+}$  и  $Cu^{2+}$  на бентонитовой глине**

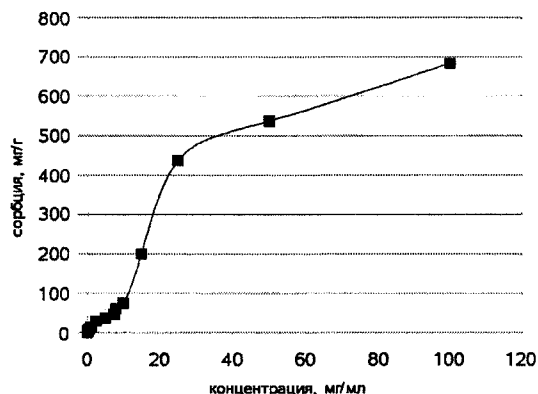
В исследовании использовалась глина Зырянского месторождения, представляющую собой структуры темно-серого цвета, измельченную, просеянную через сито с диаметром ячейки 0,1 мм и высушенную при температуре 105 – 110 °С (3 ч).

Установлена зависимость величины сорбции от концентрации ионов  $Ni^{2+}$  и  $Cu^{2+}$ . Для приготовления растворов, содержащих ионы металлов, взяты твердые препараты  $CuNO_3 \cdot 3H_2O$  (ч.д.а.),  $NiSO_4 \cdot 7H_2O$  (ч.д.а.). При измерении величины сорбции в склянки на 100 мл помещали 50 мл растворов солей (меди и никеля) и 0,50 г воздушно-сухой бентонитовой глины. Склянки плотно закрывали и ставили на механический встряхиватель на 3 ч. Содержание ионов никеля определяли методом комплексонометрического титрования [3], а содержание ионов меди методом прямой потенциометрии с использованием медь-селективного электрода [4]. Характер зависимости величины сорбции от концентрации ионов  $Ni^{2+}$  и  $Cu^{2+}$  представлен на рис. 1, 2.

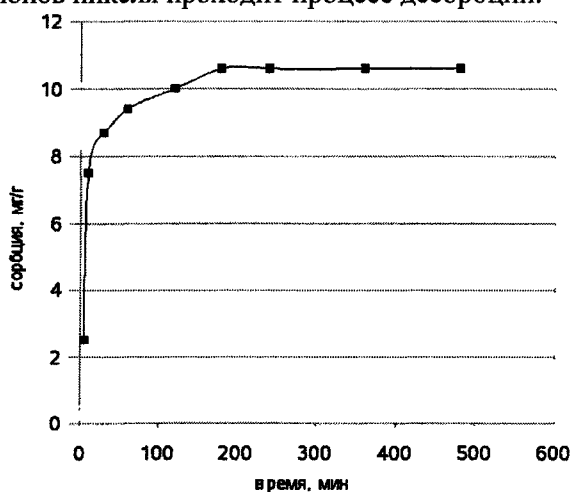
Исследован временной режим. Концентрация ионов никеля и меди в растворе во всех опытах составляла 1 мг/мл. Показано, что время установления равновесия в системе раствор соли металла – бентонитовая глина не менее 3 ч (см. рис. 3, 4). Все дальнейшие исследования проводили также при концентрации 1 мг/мл. При исследовании зависимости сорбции ионов никеля и меди от pH раствора получены данные, представленные на рис. 5, 6. Время перемешивания – 3 ч (данный временной режим использовался в дальнейших исследованиях). Установлено, что эффективность процесса сорбции в значительной степени зависит от кислотности среды. В кислотной области (pH менее 5,0) сорбция незначительна для ионов меди, а для ионов никеля проходит процесс десорбции.



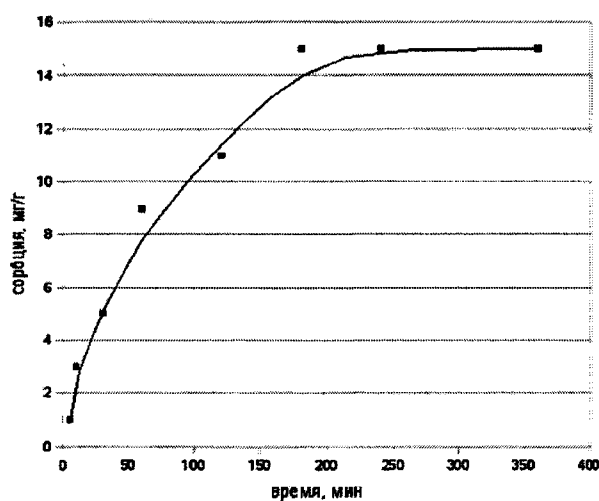
**Рис. 1. Зависимость степени сорбции от концентрации ионов никеля**



**Рис. 2. Зависимость степени сорбции от концентрации ионов меди**



**Рис. 3. Влияние времени контакта на сорбцию ионов никеля**



**Рис. 4. Влияние времени контакта на сорбцию ионов меди**

Извлечение металла, находящегося, в основном, в катионной форме, падает, возможно, вследствие конкурентного действия кислоты. При повышении pH раствора более 5,0 идет поглощение ионов соответствующих металлов с одновременным образованием гидролизированных форм

металлов, которые и задерживаются сорбентом. Максимум достигается при pH равным 10. При pH более 10 происходит небольшой спад величины сорбции.

Показана зависимость величины сорбции ионов меди и никеля от размеров частиц бентонитовой глины. Результаты исследования представлены в табл. 2.

Таблица 2

Влияние размера частиц сорбента на величину сорбции ионов никеля и меди

Диаметр частиц, мм	Содержание в растворе, мг/мл			Сорбция, мг/г	
	До сорбции	После сорбции		Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>
		Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>		
d ≤ 0,1	1,0 ± 0,01	0,93 ± 0,01	0,85 ± 0,02	6,9 ± 0,1	15 ± 0,1
0,1 ≤ d ≤ 0,5	1,0 ± 0,01	0,98 ± 0,03	0,93 ± 0,01	1,9 ± 0,2	7 ± 0,1
0,5 ≤ d ≤ 1,0	1,0 ± 0,01	0,99 ± 0,01	0,97 ± 0,03	1,2 ± 0,1	3 ± 0,2

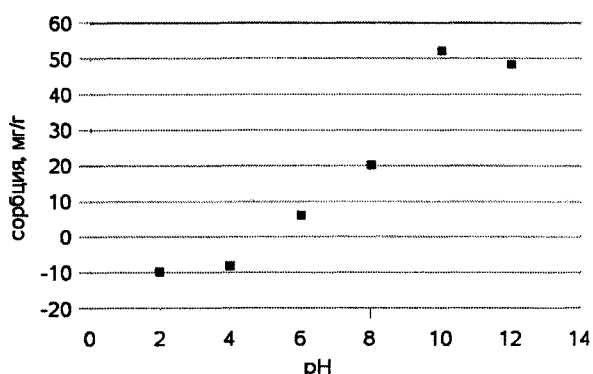


Рис. 5. Влияние кислотности среды на сорбцию ионов никеля

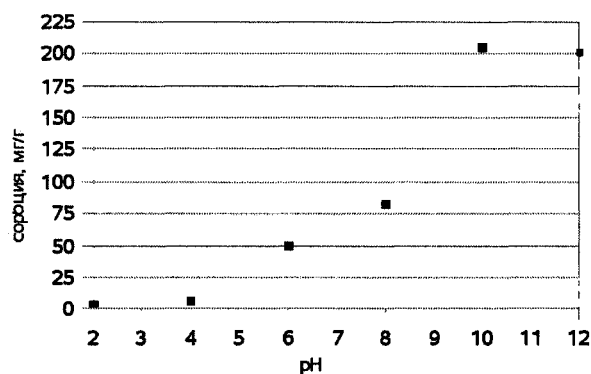


Рис. 6. Влияние кислотности среды на сорбцию ионов меди

Из данных, представленных в табл. 2, видно, что величина сорбции возрастает с уменьшением размера частиц.

Известно, что механизм сорбции на бентонитовой глине включает механизм молекулярной сорбции и ионообменный процесс [5]. Из литературных данных также известно, что на катионите КУ-2 механизм сорбции ионообменный, а на активированном угле преимущественно молекулярный [6]. Поэтому нами проведен сравнительный анализ сорбционной способности сорбентов с различным механизмом действия: бентонитовой глины, активированного угля, катионита КУ-2 и глины активированной содой в отношении ионов Ni<sup>2+</sup> и Cu<sup>2+</sup>.

Установлено, что

1. Бентонитовая глина в интервале концентраций 0,01 – 25,0 мг/мл адсорбирует ионы меди лучше, чем активированный уголь, а никель в этом же интервале концентраций лучше сорбируется углем (см. рис. 7).

2. На катионите для ионов меди и никеля процесс сорбции проходит эффективнее, чем на бентонитовой глине во всем исследуемом интервале концентраций (см. рис. 7, 8).

3. Максимальная сорбция ионов никеля на бентонитовой глине составляет 70,7 мг/г, а на активированной содой глине – 321 мг/г (см. рис. 8). Максимальная сорбция ионов меди на бентонитовой глине – 684 мг/г, тогда как на активированной глине – 794 мг/г (см. рис. 7).

Известно, что в результате активации содой бентонитовой глины происходит замещение ионов Mg<sup>2+</sup> и Ca<sup>2+</sup> в обменном комплексе глины на ионы Na<sup>+</sup>, что приводит к увеличению скорости ионного обмена, так как подвижность ионов Na<sup>+</sup> больше, чем ионов Mg<sup>2+</sup> и Ca<sup>2+</sup> [5]. Активация содой повышает емкость катионного обмена и увеличивает долю ионного обмена в общем механизме сорбции [5]. Полученные нами данные свидетельствуют о том, что сорбция выше на активированной глине, чем на не активированной. Это может служить подтверждением литературных данных о преимущественно ионообменном механизме сорбции ионов Ni<sup>2+</sup> и Cu<sup>2+</sup> на активированной глине.

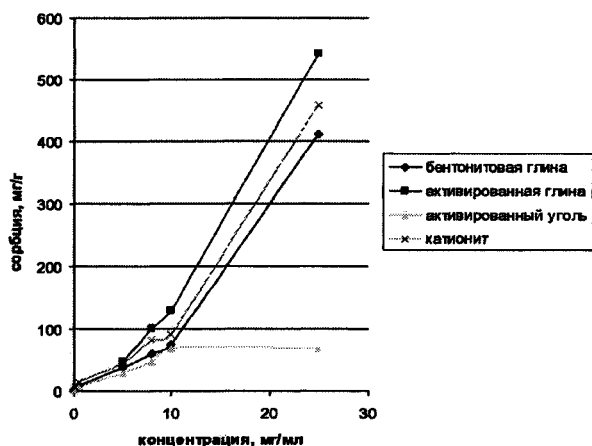


Рис. 7. Изотермы сорбции ионов меди на сорбентах различной природы

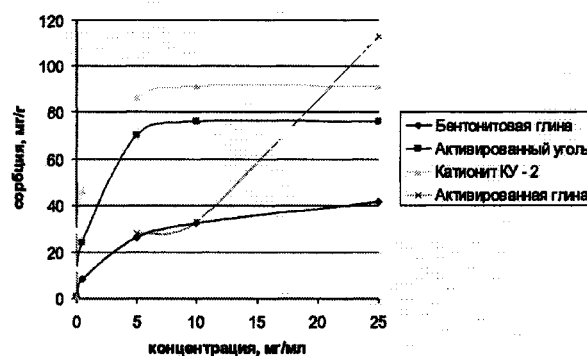


Рис. 8. Изотермы сорбции ионов никеля на сорбентах различной природы

## Заключение

Исследована сорбционная способность бентонитовой глины и получены кривые сорбции в интервале концентраций 0,01 – 25,0 мг/мл по отношению к ионам никеля и меди. Найдено оптимальное время установления равновесия в системе ион металла – бентонитовая глина. Показано влияние кислотности среды на сорбцию ионов  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ . Проведено сопоставление сорбционных процессов бентонитовой глины, активированного угля, катионита КУ-2 и активированной бентонитовой глины. Активированная содой глина обладает максимальной сорбцией, возможно вследствие замещения ионов  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  в обменном комплексе на ионы  $\text{Na}^+$  и увеличения за счет этого доли ионного обмена в общем механизме сорбции.

Полученные данные позволяют рекомендовать бентонитовую глину, а также активированную бентонитовую глину в качестве дешевого, безопасного природного сорбента.

## Литература

1. Козин, В.З. Бентонитовые глины / В.З. Козин // Известия вузов. Горный журнал. – 2003. – №4. – С. 47–52.
2. <http://www.bentonit.ru/ru/production/deposits>.
3. Унифицированные методы анализа вод / под ред. Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1973. – 376 с.
4. Никольский, Б.М. Ионоселективные электроды / Б.М. Никольский, Е.А. Матерова. – Л.: Химия, 1980. – 240 с.
5. Горюшкин, В.В. Технологические свойства бентонитов палеоцена воронежской антеклизы и возможности их изменения / В.В. Горюшкин // Вестник Воронежского университета. Геология. – 2005. – №1. – С. 166–177.
6. Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг. – М.: Мир, 1984. – 310 с.

Поступила в редакцию 11 декабря 2008 г.

## PECULIARITIES OF NICKEL AND COPPER IONS SORPTION ON BENTONITE CLAY OF ZYRYANSK FIELD IN KURGAN REGION

The peculiarities of nickel and copper ions sorption on bentonite clay of Zyryansk field have been studied. The correlation of sorption capacity and metal ions concentration has been established within 0,01 – 25,0 mg/ml. It has been shown that the minimal time of equilibration in the metal ion – bentonite clay system equals 3 hours; the character of pH influence upon the sorption of  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  has been shown within pH 2–12. Study of sorbents of various nature has demonstrated that soda-activated clay



has the maximal sorption, possibly because of  $Mg^{2+}$  and  $Ca^{2+}$  substitution by  $Na^{+}$  in the exchange complex and increase of ionic exchange in the general sorption mechanism.

*Keywords: bentonite clay, natural sorbent, sorption, sorption mechanism, heavy metals.*

**Kostin Aleksandr Vadimovich** – Assistant Professor, Analytical and Inorganic Chemistry Subdepartment, Kurgan State University.

**Костин Александр Вадимович** – старший преподаватель, кафедра «Аналитическая и неорганическая химия», Курганский государственный университет.

kostin83@yandex.ru

**Mostalygina Lydia Vitalievna** – Cand. Sc. (Chemistry), Associate Professor, Analytical and Inorganic Chemistry Subdepartment, Kurgan State University.

**Мосталыгина Лидия Витальевна** – кандидат химических наук, доцент, кафедра «Аналитическая и неорганическая химия», Курганский государственный университет.

**Filistejev Oleg Vladimirovich** – Cand. Sc. (Chemistry), Dean of Natural Sciences Department, Kurgan State University.

**Филистеев Олег Владимирович** – декан факультета естественных наук, к.х.н, Курганский государственный университет.

**Bukhtoyarov Oleg Ivanovich** – Doctor of chemical science, professor, Kurgan State University.

**Бухтояров Олег Иванович** – доктор химических наук, профессор, Курганский государственный университет.

# КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В СИЛИКАГЕЛЕ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ГЕЛЯХ ОРТОКРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ С ГИДРОКСИДАМИ ИТТРИЯ И ЛАНТАНА

Ю.В. Матвейчук, А.А. Лымарь, В.В. Авдин

Вероятностными методами и *ab initio* исследовано строение олигомерных агрегатов ортокремниевой кислоты и её сополимеров с гидроксидами иттрия и лантана. Изучено влияние воды на формирование олигомеров ортокремниевой кислоты. Методом TD DFT рассчитаны электронные спектры поглощения полученных структур. Установлено, что в водном растворе при низких концентрациях полимеризующихся молекул сополимерные гели формируются из смешанных олигомеров ортокремниевой кислоты и гидроксидов иттрия или лантана, а при высоких концентрациях ортокремниевая кислота вытесняется на периферию агрегата, образованного гидроксидом иттрия или лантана.

*Ключевые слова:* моделирование, полимеризация, сополимер, *ab initio*, спектр, ортокремниевая кислота, гидроксиды иттрия и лантана.

## Введение

Гели кремниевой кислоты – это известные сорбционные материалы, которые применяются для поглощения газов, жидкостей, растворённых в воде веществ. Гели оксигидратов иттрия и лантана также находят применение в качестве сорбентов в атомной и редкометальной промышленности. Кроме того, соединения иттрия и лантана применяют как модифицирующие добавки к цирконогелям, силикагелям, титаногелям и другим оксигидратным материалам [1]. Несмотря на хорошую изученность процессов структурообразования и свойств оксигидратных материалов, остаётся значительное количество неисследованных особенностей механизмов полимеризации, поликонденсации и гелеобразования кремниевой кислоты и оксигидратных гелей на начальной стадии формирования. Понимание данных особенностей необходимо для дальнейшего совершенствования методик синтеза новых материалов на основе силикагеля, а также сополимеров оксигидратов переходных металлов и кремниевой кислоты. Важную роль для этого играют предварительные неэмпирические расчёты возможных олигомерных структур данных материалов. В литературе встречаются подобные расчёты для кремниевой кислоты [2–6], включающие попытки учесть влияние воды как растворителя [2], но они касаются структур, формирующихся на поздних стадиях старения гелей, в том числе кристаллического и аморфного кремнезема [2, 3, 5]. В данной работе представлен анализ структурных особенностей сополимеров ортокремниевой кислоты и гидроксидов лантана или иттрия с учётом влияния воды как инертного растворителя, а также их электронных спектров поглощения (ЭСП).

## Экспериментальная часть

Для расчёта олигомерных структур использовано компьютерное моделирование, основанное на комбинированной методологии. Методология включает вероятностное моделирование структуры с помощью оригинального генетического алгоритма MOPS [7], учитывающего влияние растворителя и конформационных изменений мономеров. Далее сформированная структура оптимизируется в среде GAMESS [8] с использованием базиса STO-3G (RHF). По результатам расчётов определены теплоты последовательного присоединения мономеров к олигомерному агрегату. ЭСП для всех полученных структур рассчитаны методом TD DFT [9] в среде GAMESS с использованием того же базиса.

Исследована гидратация мономера ортокремниевой кислоты  $\text{Si}(\text{OH})_4 \cdot k\text{H}_2\text{O}$  (где  $k$  – степень гидратации). Предварительные исследования показали, что для расчёта гидратации удовлетворительные результаты позволяет получить метод Монте-Карло, не учитывающий в данном случае мольную долю растворителя в растворе. Моделирование гидратации проводили при последовательном присоединении двух молекул воды к предыдущему оптимизированному гидрату до

k=16. Оптимизация сформированных структур в среде GAMESS, расчёт ЭСП и теплот гидратации проведены аналогично негидратированным олигомерам ортокремниевой кислоты.

Рассчитаны структуры олигомеров ортокремниевой кислоты  $[\text{Si}(\text{OH})_n]_k \cdot k\text{H}_2\text{O}$  (где n – степень полимеризации) с учётом влияния воды как растворителя. Расчёты проводились путем пошагового добавления к агрегату гидратированного мономера ортокремниевой кислоты. Рассмотрены варианты агрегации частиц ортокремниевой кислоты со следующими параметрами: число молекул мономера n от 2 до 9, мольные доли растворителя – 0,900; 0,990 и 0,999; мольное соотношение «вода–мономер» (k/n) в гидратированных структурах – 2:1.

Структуры сополимерных гелей получали из изначально оптимизированных мономеров ортокремниевой кислоты и гидроксида иттрия или лантана ( $\text{Y}(\text{OH})_3$ ,  $\text{La}(\text{OH})_3$ ) (растворитель – вода). Расчёты проведены для агрегатов  $[\text{Si}(\text{OH})_4]_n \cdot [\text{M}(\text{OH})_3]_n$  (где M – Y или La) при n = 1...5 и мольной доле растворителя 0,999; 0,990 и 0,900 для гидроксида иттрия и 0,999 для гидроксида лантана. Так как для атомов лантана неприменим базис расчета STO-3G, для расчета структур и ЭСП данных олигомеров применяли базис Stevens/Basch/Krauss/Jasien/Cundari (SBKJC).

### Обсуждение результатов

Ранее в работе [10] высказывались предположения, что гель ортокремниевой кислоты может быть образован преимущественно циклическими олигомерами из-за близости расположения активных концевых Si–OH групп в тримерах и тетрамерах. Расчёты с учётом влияния растворителя и конформационного разнообразия ортокремниевой кислоты указали на вероятностный характер данного утверждения. Полученные данные показали, что кольцеобразные агрегаты образуются только в высококонцентрированном геле с помощью мостиковых ол-связей (M–OH–M). В основном же образуются как разомкнутые цепи в виде трёхмерной спирали, так и цепи с множеством разветвлений. Между мономерами наиболее часто наблюдаются либо ол-овое (расстояние между атомами кремния связанных мономеров составляет 3,55...3,9 Å), либо водородное связывание (M–OH...OH–M). Весь агрегат представляет собой олигомер в виде «клубка», более компактного и связанного в концентрированном геле (примеры показаны на рис. 1).

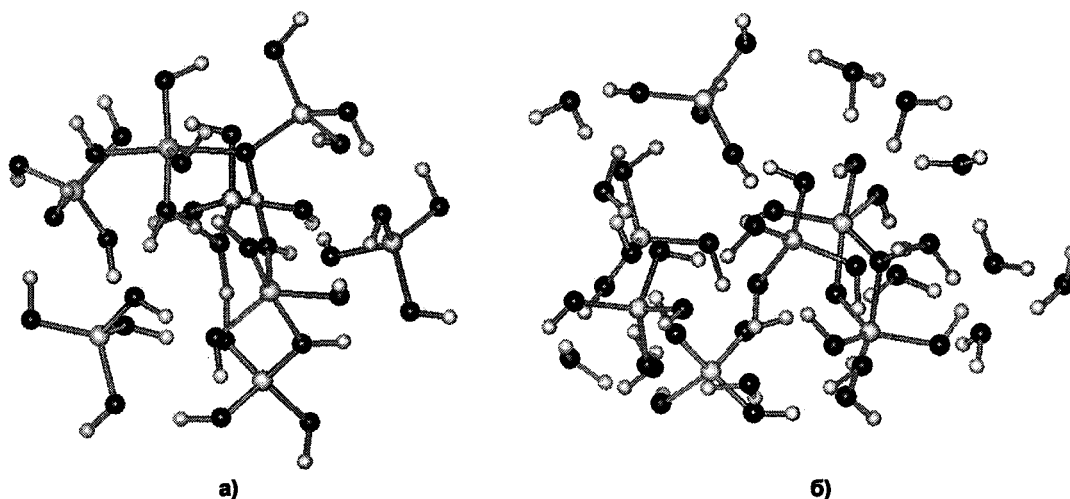


Рис. 1. Структуры олигомеров ортокремниевой кислоты: а) мольная доля растворителя 0,990, степень полимеризации 8, k=0; б) мольная доля растворителя 0,900, степень полимеризации 7, k=14;  
● – атом кремния, ● – атом кислорода, ○ – атом водорода

Координационное число центральных атомов кремния в агрегате достигает 5, а в некоторых структурах 6, что согласуется с литературными данными [10] о том, что пятикоординированный кремний является необходимым переходным состоянием при формировании воздушно-сухого силикагеля из гидрогеля [10]. Расчёты взаимодействия гидратированных мономеров показали, что в более концентрированных гелях вода принимает активное участие в формировании олигомерных цепочек, структура которых более разветвлённая. В разбавленных гелях вода либо уходит на периферию агрегата, либо заполняет межслоевое пространство. Установлено, что таким гелям присуще плоское и правильное расположение звеньев с уменьшением длин оловых связей до 3,2 Å («дисковая» структура, большая степень полимеризации). Разбавленные гели способны

к дальнейшей перестройке внутренней структуры олигомеров в сторону упорядоченного состояния. В более концентрированном геле агрегаты имеют большее число поперечных связей между полимерными цепями и менее упорядоченные структуры. Расчёт теплоты образования агрегатов (рис. 2) показал, что должны существовать устойчивые образования, состоящие из 5 или 7 мономеров (для менее концентрированного геля) и 6 мономеров (для мольной доли воды 0,900).

Расчётное поглощение света агрегатами, построенными из олигомеров ортокремниевой кислоты, целиком укладывается в область дальнего ультрафиолета (130...250 нм, рис. 3). Это получено как для индивидуальных, так и для гидратированных олигомеров. В качестве типичных закономерностей изменения спектров следует отметить батохромный сдвиг линий поглощения с ростом числа частиц в агрегате на 30...35 нм.

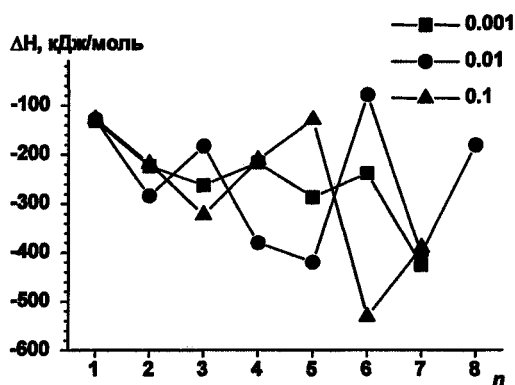


Рис. 2. Теплоты полимеризации ортокремниевой кислоты. Реакции последовательного присоединения 1 мономера и 2 молекул воды;  $n$  – число мономеров в структуре; 0,999, 0,990 и 0,900 – мольные доли растворителя

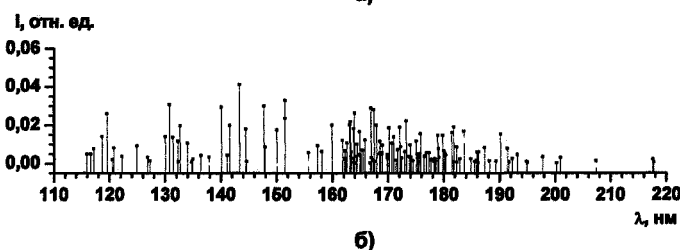
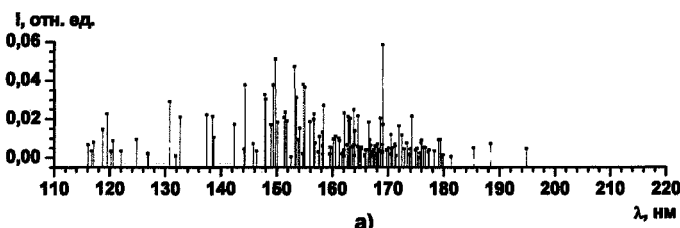


Рис. 3. Расчётные ЭСП ортокремниевой кислоты. Мольная доля растворителя а) 0,900, б) 0,990; линии поглощения получены для структур, состоящих из 1–7 мономерных звеньев ортокремниевой кислоты с 2–14 молекулами воды

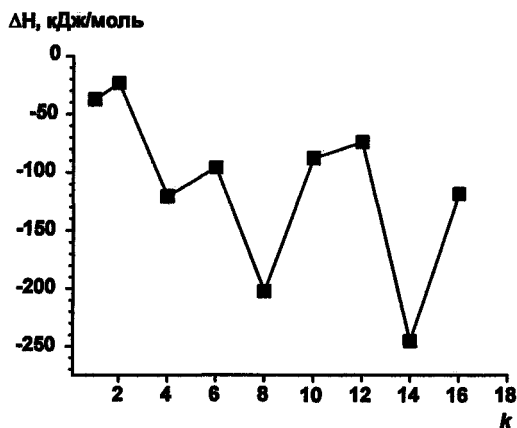


Рис. 4. Теплоты гидратации мономера ортокремниевой кислоты:  $k$  – степень гидратации; реакции последовательного присоединения 2 молекул воды к  $(k-2)$  гидрату мономера ортокремниевой кислоты

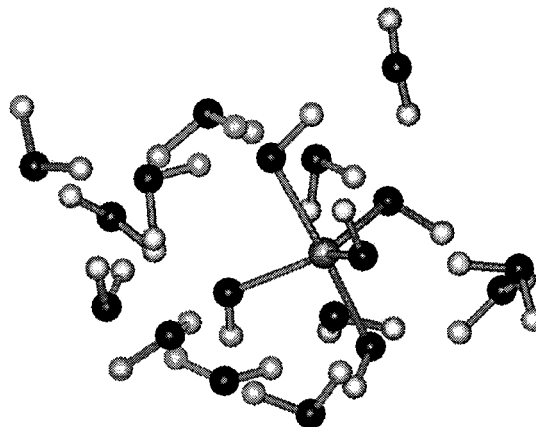


Рис. 5. Гидрат мономера ортокремниевой кислоты  $\text{Si(OH)}_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ : ● – кремний, ○ – кислород, ○ – водород

Анализ результатов моделирования гидратации мономера ортокремниевой кислоты показал, что первую координационную сферу образуют до 10 молекул воды с расстояниями Si–O от 3,14 до 3,83 Å. С ростом числа молекул воды в гидратной оболочке сужается диапазон рассчитанных линий поглощения в ЭСП, но одновременно наблюдается увеличение их интенсивности. Из исследованных гидратов ортокремниевой кислоты наибольшей устойчивостью обладают агрегаты с 8 и 14 молекулами воды в гидратной оболочке (рис. 4, 5).

Анализ геометрии структур сополимеров ортокремниевой кислоты с гидроксидом иттрия (рис. 6) показывает, что при малой мольной доле полимеризующихся частиц в растворе (мольная доля растворителя 0,999) основой гелевой матрицы может быть смешанный олигомер ортокрем-

ниевой кислоты и гидроксида иттрия. Атомы Si и Y, соединенные мостиковыми ол- и оксо-связями, находятся на расстоянии 2,6...3,0 Å друг от друга, что меньше как расстояний Si-Si (3,2...3,9 Å), так и расстояний Y-Y (3,0...3,7 Å). При снижении мольной доли растворителя основу матрицы составляет олигомерный гидроксид иттрия (диапазон расстояний Y-Y уменьшается до 3,0...3,2 Å, а большинство расстояний Si-Y более 3,2 Å). Ортокремниевая кислота вытесняется на периферию агрегатов. В этом случае число доступных сорбционных центров (концевых OH-групп силикагеля) увеличивается по сравнению с индивидуальным силикагелем. Тенденции в изменении теплот полимеризации при последовательном присоединении мономеров показывают возможность существования агрегатов со степенями полимеризации более 6 (рис. 7), то есть рост смешанных олигомеров может продолжаться.

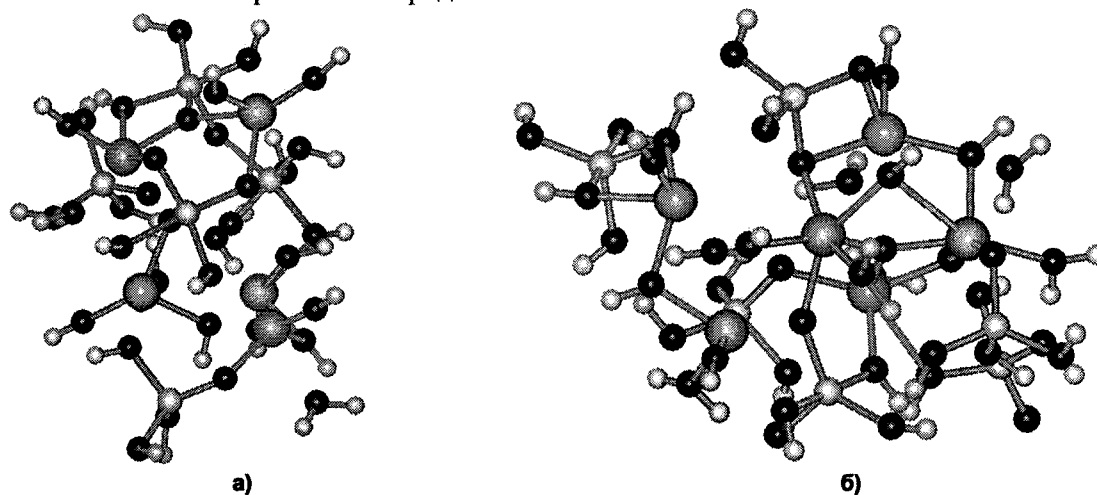


Рис. 6. Структуры сополимеров ортокремниевой кислоты с гидроксидом иттрия: а)  $[\text{Si}(\text{OH})_4]_6\text{-}[\text{Y}(\text{OH})_3]_6$ ; мольная доля 0,001; б)  $[\text{Si}(\text{OH})_4]_6\text{-}[\text{Y}(\text{OH})_3]_6$ ; мольная доля 0,1;

● – атом иттрия, ● – атом кремния, ● – атом кислорода, ○ – атом водорода

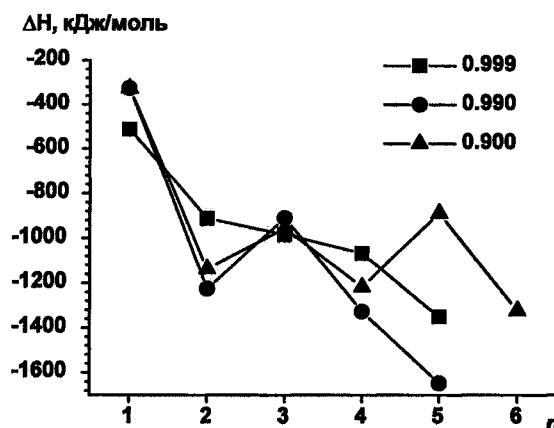


Рис. 7. Теплоты сополимеризации ортокремниевой кислоты с гидроксидом иттрия. Расчёт выполнен для одновременного присоединения мономеров ортокремниевой кислоты и гидроксида иттрия к олигомеру  $[\text{Si}(\text{OH})_4]_n\text{-}[\text{Y}(\text{OH})_3]_n$ ; n – степень полимеризации; 0,999, 0,990 и 0,900 – мольные доли растворителя

Экспериментальные исследования свойств силикагелей [11] подтверждают выводы, полученные путём компьютерного моделирования. Так, при мольных соотношениях в гелеобразующей смеси  $\text{Si}/\text{Y} < 10$  гель проявляет тенденцию к осаждению и концентрированию на дне реактора (подобно гелям оксигидратов иттрия и лантана), тогда как при получении индивидуального силикагеля осаждения гелевой фазы не происходит. Внешний вид и спектры поглощения таких сополимерных гелей также близки к соответствующим оксигидратным гелям.

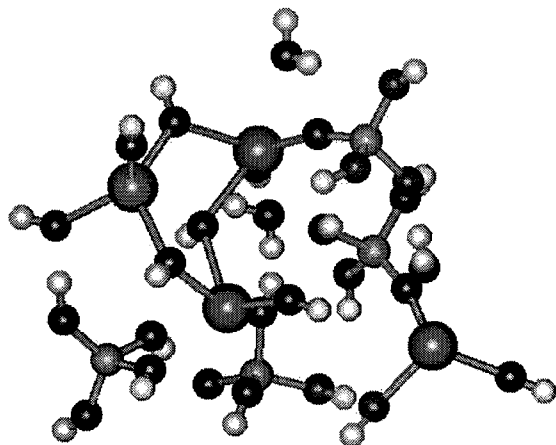


Рис. 8. Структура сополимера ортокремниевой кислоты с гидроксидом лантана  $[\text{Si}(\text{OH})_4]_4 \cdot [\text{La}(\text{OH})_3]_4$ ; мольная доля растворителя 0,999;

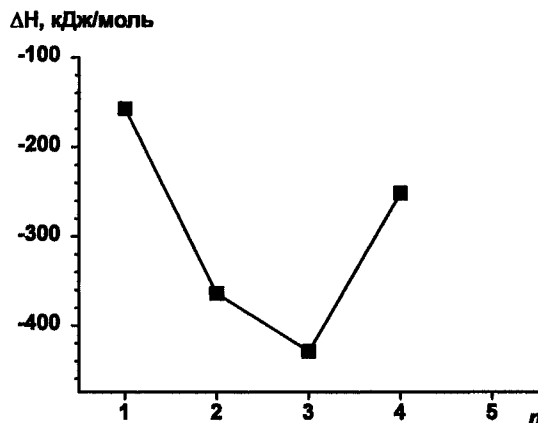
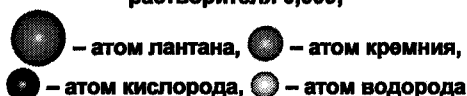


Рис. 9. Теплоты сополимеризации ортокремниевой кислоты с гидроксидом лантана. Расчёт выполнен для одновременного присоединения мономеров ортокремниевой кислоты и гидроксида иттрия к олигомеру  $[\text{Si}(\text{OH})_4]_n \cdot [\text{La}(\text{OH})_3]_n$ ; n – степень полимеризации; мольная доля растворителя 0,999

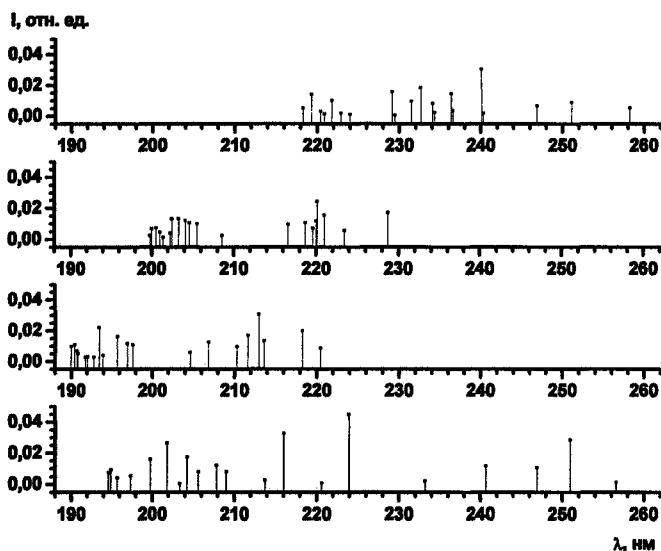


Рис. 10. ЭСП сополимеров ортокремниевой кислоты с гидроксидом лантана  $[\text{Si}(\text{OH})_4]_n \cdot [\text{La}(\text{OH})_3]_n$ ; степень полимеризации n снизу вверх: 2, 4, 6, 8

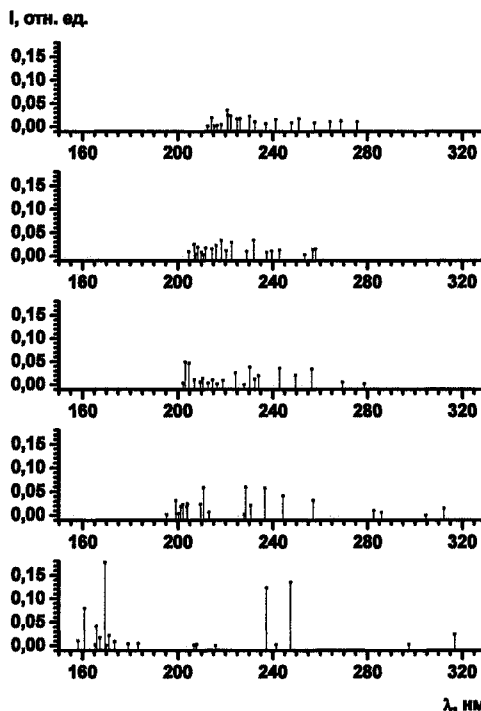


Рис. 11. ЭСП сополимеров ортокремниевой кислоты с гидроксидом иттрия  $[\text{Si}(\text{OH})_4]_n \cdot [\text{Y}(\text{OH})_3]_n$ ; степень полимеризации n снизу вверх: 2, 4, 6, 8, 10

При сополимеризации ортокремниевой кислоты с гидроксидом лантана основой гелевой матрицы может быть как гидроксид лантана, так и смешанный олигомер гидроксида с ортокремниевой кислотой (см. рис. 8). Расстояния между соседними атомами кремния составляют не менее 4,5 Å, что указывает на отсутствие в расчётных структурах собственно поликремниевой кислоты. В агрегатах наблюдаются следующие основные виды связывания: мостиковые ол-связи между атомами лантана (расстояния La–La находятся в диапазоне 4,1...4,4 Å) и оксо-связи между атомами лантана и кремния (расстояния La–Si составляют 3,4...4,0 Å), формирующие олигомерные цепочки, а также водородные и аква-связи между цепочками.

Теплоты сополимеризации ортокремниевой кислоты с гидроксидом лантана (рис. 9) показывают, что из рассчитанных агрегатов наибольшей термодинамической устойчивостью обладает частица  $[\text{Si}(\text{OH})_4]_3 \cdot [\text{La}(\text{OH})_3]_3$ , имеющая слоистую структуру из шестичленных циклов поликрем-

ниевой кислоты и оксигидрата лантана. В агрегате  $[\text{Si}(\text{OH})_4]_4 \cdot [\text{La}(\text{OH})_3]_4$  (см. рис. 8) формируются смешанные полимерные цепочки. Низкие степени полимеризации и слабая связанность олигомеров в сополимере ортокремниевой кислоты с гидроксидом лантана предполагают наличие большого числа сорбционных центров, что так же, как и для сополимерных гелей с оксигидратом иттрия, может способствовать высоким сорбционным свойствам таких гелей. С увеличением степени полимеризации рассчитанные ЭСП сополимеров ортокремниевой кислоты с гидроксидом лантана (рис. 10) и иттрия (рис. 11) проявили тенденции к батохромному сдвигу и снижению интенсивности линий.

### Заключение

С уменьшением мольной доли мономеров относительно растворителя при моделировании олигомеров увеличивается упорядоченность рассчитанных структур как индивидуальных силикагелей, так и сополимеров ортокремниевой кислоты с гидроксидами иттрия или лантана. Гидратированный мономер ортокремниевой кислоты может содержать в первой координационной сфере до 10 молекул воды. Структура сополимеров ортокремниевой кислоты с гидроксидом лантана или иттрия зависит от мольной доли растворителя. При малых мольных долях полимеризующихся частиц агрегаты сополимерных гелей образованы смешанными олигомерами ортокремниевой кислоты и гидроксида лантана или иттрия. При больших мольных долях мономерных частиц в растворе ортокремниевая кислота вытесняется на периферию оксигидратного олигомера. Такая структура может обладать повышенными сорбционными свойствами.

Поглощение света рассчитанными структурами обнаружено только в ультрафиолетовой области (130...250 нм). С увеличением степени полимеризации олигомеров ортокремниевой кислоты наблюдается батохромный сдвиг линий поглощения на 30...35 нм. Аналогичный батохромный сдвиг с ростом степени полимеризации наблюдается в ЭСП сополимеров ортокремниевой кислоты и гидроксидов иттрия и лантана. Кроме того, в сополимерных гелях наблюдается тенденция к снижению интенсивности линий поглощения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Челябинской области (проект № 07-03-96056).

### Литература

1. Шабанова, Н.А. Химия и технология нанодисперсных оксидов / Н.А. Шабанова, В.В. Попов, П.Д. Саркисов. – М.: Академкнига, 2007. – 304 с.
2. Viasina, M.F. / M.F. Viasina, R.Yu. Orlov – [http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h\\_dgggms/1-2002/informbul-1.htm#term-2.engl](http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2002/informbul-1.htm#term-2.engl).
3. Sheka, E.F. / E.F. Sheka // *React. Kinet. Catal. Lett.* – 1993. – V. 50, № 1–2. – P. 389.
4. Sheka, E. / E. Sheka, V. Khavryutchenko, E. Nikitina // *J. of Nanoparticle Res.* – 1999. – V. 1. – P. 71–81.
5. Cruz-Chu, E.R. / E.R. Cruz-Chu, A. Aksimentiev and K. Schulten // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – V. 110. – P. 21497–21508.
6. Cruz-Chu E.R. / E.R. Cruz-Chu – <http://www.ks.uiuc.edu/Research/silica/>.
7. Sinyaev, A.A. / A.A. Sinyaev, M.A. Grishina, V.A. Potemkin // *ARKIVOC.* – 2004. – № 11. – P. 43–52.
8. Granovsky A.A. / A.A. Granovsky – <http://classic.chem.msu.su/gran/games/index.html>.
9. Кон, В. / В. Кон // *Успехи физ. наук.* – 2002. – Т. 172, № 3. – С. 336–348.
10. Айлер Р. Химия кремнезема / Р. Айлер. – М.: Мир, 1982. – С. 291.
11. Матвейчук, Ю.В. / Ю.В. Матвейчук, А.А. Лымарь, К.Р. Зиганшина // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия».* – 2008. – Т. 10, №7(65). – С. 89–94.

*Поступила в редакцию 30 ноября 2008 г.*

**QUANTUM CHEMICAL INVESTIGATION OF POLYMERISATION IN SILICA GEL AND CO-POLYMERISATION IN ORTHO-SILICIC ACID GELS WITH YTTRIUM AND LANTHANUM HYDROXIDES**

With the use of probabilistic approach and *ab initio* the structure of oligomeric aggregates of ortho-silicic acid and its co-polymers with yttrium and lanthanum hydroxides has been studied. The influence of water upon formation of ortho-silicic acid oligomers have been shown. With the use of TD DFT method the electronic absorption spectra of investigated structures have been calculated. It has been shown that in water solution at low concentration of polymerizing particles the co-polymeric gels are formed from the mixture of ortho-silicic acid and yttrium and lanthanum hydroxides particles, while at high concentrations of monomer particles in the solution ortho-silicic acid is displaced to the yttrium or lanthanum hydroxide aggregate periphery.

*Keywords: modeling, polymerization, co-polymer, ab initio, spectrum, ortho-silicic acid, yttrium and lanthanum hydroxides.*

**Matveychuk Yury Vasilievich** – Cand. Sc. (Chemistry), Ecology and Nature Management Subdepartment, South Ural State University.

**Матвейчук Юрий Васильевич** – кандидат химических наук, кафедра «Экология и природопользование», Южно-Уральский государственный университет.

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

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

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

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

e-mail: avdin@susu.ru



## ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ СИСТЕМ $\text{CaO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{MO} - \text{V}_2\text{O}_5$ ( $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}$ )

**А.Н. Чванова, Т.И. Красненко, М.В. Ротермель, В.В. Викторов**

Представленные в работе диаграммы  $\text{CaO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{MO} - \text{V}_2\text{O}_5$ , где  $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}$ , отнесенные к субсолидным температурам, построены методом изованадатных сечений с учётом возможности двойного катионного замещения кальция на ионы  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$ , а также на ионы натрия. Существенное отличие построенных диаграмм фазовых равновесий систем  $\text{CaO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{MO} - \text{V}_2\text{O}_5$ , где  $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}$ , определяется объёмами полиэдрических составляющих взаимодействующих ванадатов, которые обуславливают протяжённость твёрдых растворов систем, а, следовательно, и конфигурацию сечений.

*Ключевые слова:* ванадаты, многокомпонентные системы, метод изованадатных сечений, координационный полиэдр, диаграмма фазовых равновесий.

Двойные натрийсодержащие ванадаты кальция, кадмия и цинка, образующиеся в тройных системах из оксидов кальция, натрия, ванадия, цинка и кадмия перспективны как сегнетоэлектрики, твердые электролиты, оптически активные материалы. Настоящая работа посвящена изучению фазового состава четырехкомпонентных систем с целью обнаружения тройных ванадатов и построения фазовых диаграмм в субсолидной области, поскольку сведений ни о тройных соединениях, ни о фазовых соотношениях в системах  $\text{CaO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{MO} - \text{V}_2\text{O}_5$ , где  $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}$  в литературе не имеется.

Для построения фазовых диаграмм многокомпонентных систем использованы данные о трехкомпонентных системах, опубликованные в литературе, а также полученные в настоящей работе. Наряду с этим учтены возможности двойного катионного замещения кальция не только на ионы двухвалентных металлов, но и на ионы натрия. Все представленные ниже диаграммы построены методом изованадатных сечений [1] и отнесены к субсолидным температурам. Образцы синтезировали по стандартной керамической технологии из оксидов (карбонатов), взятых в соответствующих пропорциях, фазовый состав определяли по данным РФА (ДРОН-3).

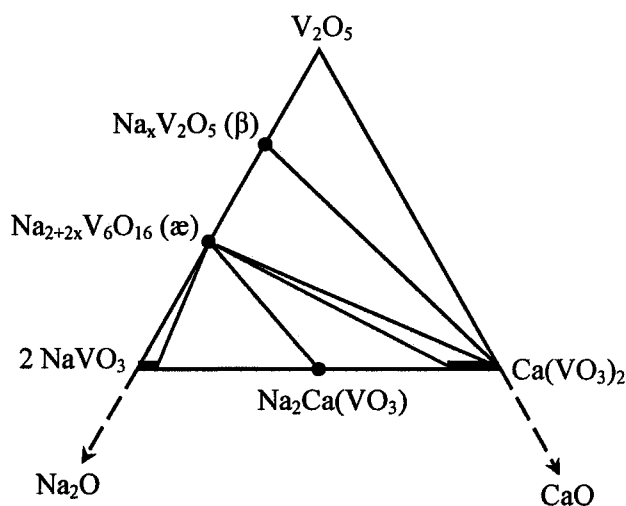


Рис. 1. Диаграмма фазовых равновесий системы  $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{NaVO}_3 - \text{Ca}(\text{VO}_3)_2$

**Система  $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O}$ .** Триангуляция системы  $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{NaVO}_3 - \text{Ca}(\text{VO}_3)_2$  приведена на рис. 1. Оксидные ванадиевые (ОВБ)  $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  ( $\beta$ ) и  $\text{Na}_{2+2x}\text{V}_6\text{O}_{16}$  ( $\alpha$ ) расположены в системе  $\text{NaVO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$  (без учета  $\text{V}^{4+}$ ) в виде фиксированных составов (без учета областей гомогенности) [2].

**Система  $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{NaVO}_3 - \text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ .** Конфигурация диаграммы системы  $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{NaVO}_3 - \text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$  установлена в [3], однако наши повторные исследования не подтвердили равновесия  $\text{Zn}_3(\text{VO}_4)_2 - \text{NaVO}_3$ , поскольку после отжига смесей (1)  $\text{NaVO}_3 + \text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$  (твердофазный отжиг,  $600^\circ\text{C}$ , продолжительность 70 – 80 ч, а также медленное охлаждение расплава с последующим твердофазным отжигом), (2)  $\text{Na}_2\text{V}_5\text{O}_{13,3}$  (ОВБ  $\alpha$ -типа) +  $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$  (твердофазный отжиг,  $500^\circ\text{C}$ ,

продолжительность 100 ч), (3)  $0,05 \text{NaVO}_3 + 0,95 \text{Zn}(\text{VO}_3)_2$  (твердофазный отжиг,  $560^\circ\text{C}$ , продолжительность 50 ч) зафиксированы следующие компоненты: (1)  $\text{NaVO}_3, \text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ ; (2) ОВБ  $\alpha$ -типа,  $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ ; (3) ОВБ  $\beta$ -типа,  $\text{Zn}(\text{VO}_3)_2, \text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ . На основании этого сделан вывод о том, что в

## Физическая химия

системе  $V_2O_5 - NaVO_3 - Zn_2V_2O_7$  метаванадат цинка сопряжен с ОББ  $\beta$ -типа, а пированадат – с обеими натриевыми бронзами (рис. 2).

**Система  $V_2O_5 - Na_4V_2O_7 - Cd_2V_2O_7$ .** Данная система исследована в [3], ее фрагмент приведен на рис. 3.

**Системы  $V_2O_5 - Ca(VO_3)_2 - Zn_2V_2O_7$  и  $V_2O_5 - Ca_2V_2O_7 - Cd_2V_2O_7$ .** Равновесия в данных системах устанавливали с учетом образования твердых растворов в двойных системах  $Ca(VO_3)_2 - M(VO_3)_2$ , где  $M = Zn, Cd$  [4]. **Система  $V_2O_5 - Ca(VO_3)_2 - Zn_2V_2O_7$ .** Для установления конфигурации данной диаграммы исследован фазовый состав равновесного образца, соответ-

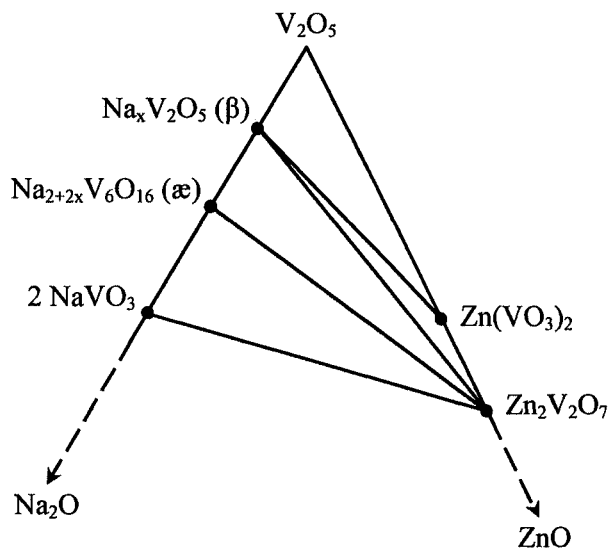


Рис. 2. Диаграмма фазовых равновесий системы  $V_2O_5 - NaVO_3 - Zn_2V_2O_7$

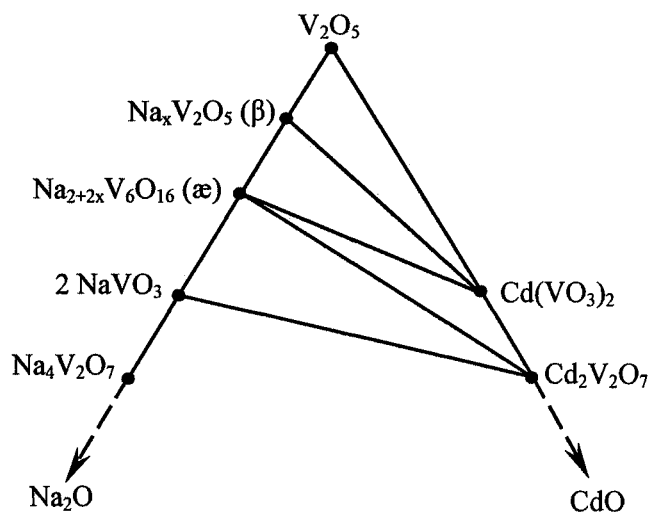


Рис. 3. Диаграмма фазовых равновесий системы  $V_2O_5 - Na_4V_2O_7 - Cd_2V_2O_7$  в субсолидусной области

ствующего исходной смеси: 0,5  $Ca(VO_3)_2 + 0,5 Zn_2V_2O_7$ . Образец получали двумя способами: путем твердофазного отжига при  $650^\circ C$ , а также из расплава с последующим твердофазным отжигом. Оба способа привели к одному результату. Равновесные образцы содержат два компонента: метаванадат кальция и пированадат цинка. Триангуляция системы  $V_2O_5 - Ca(VO_3)_2 - Zn_2V_2O_7$  представлена на рис. 4а. **Система  $V_2O_5 - Ca_2V_2O_7 - Cd_2V_2O_7$ .** Известно, что в системе  $Ca_2V_2O_7 - Cd_2V_2O_7$  наряду с твердыми растворами на основе пированадатов двухвалентных

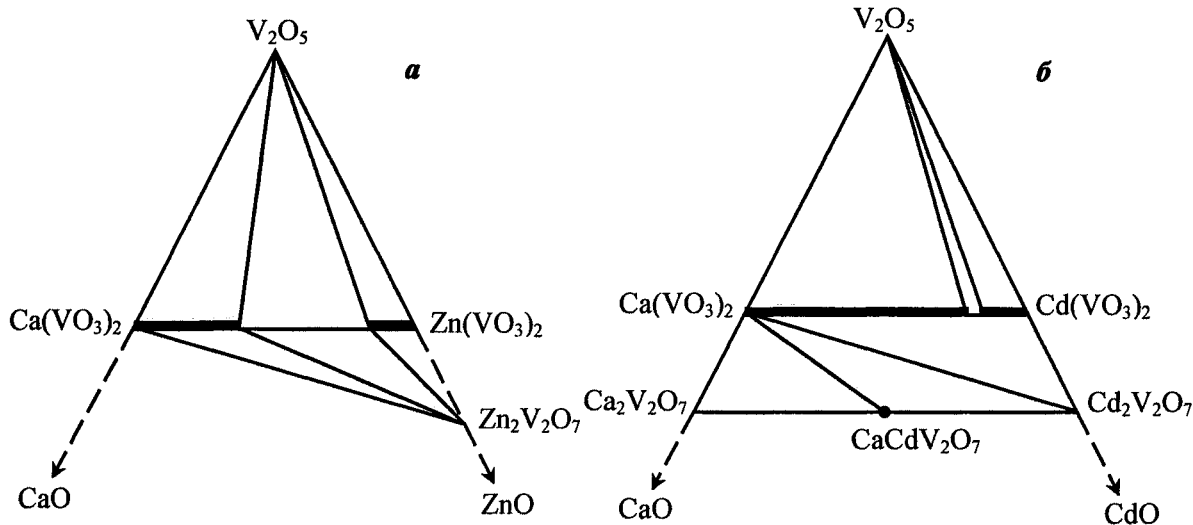


Рис. 4. Диаграммы фазовых равновесий систем  $V_2O_5 - Ca(VO_3)_2 - Zn_2V_2O_7$  (а) и  $V_2O_5 - Ca_2V_2O_7 - Cd_2V_2O_7$  (б) в субсолидусной области

двухвалентных металлов образуется, согласно [5], двойной пированадат кальция-кадмия. Для проведения триангуляции системы  $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7 - \text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$  выполнен фазовый анализ образцов, отвечающих по составу двум значимым точкам, лежащим на диаграмме на пересечении предполагаемых равновесий между  $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$  и  $\text{CaCdV}_2\text{O}_7$ ;  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  и  $\text{Cd}(\text{VO}_3)_2$ , а также между  $\text{Cd}(\text{VO}_3)_2$  и  $\text{CaCdV}_2\text{O}_7$ ;  $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$  и  $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$ . Установлено, что метаванадат кальция сопряжен с пированадатом кадмия и двойным пированадатом кальция и кадмия (рис. 4б).

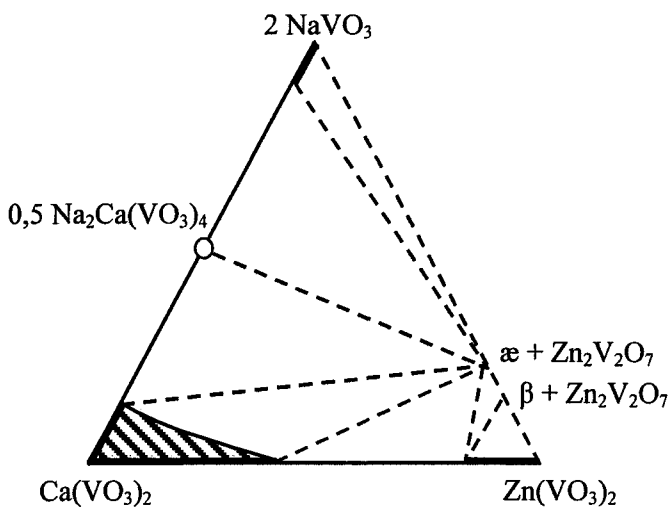


Рис. 5. Сечение  $2 \text{Na}(\text{VO}_3)_2 - \text{Ca}(\text{VO}_3)_2 - \text{Zn}(\text{VO}_3)_2$  четверной диаграммы состояния системы  $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{NaVO}_3 - \text{Ca}(\text{VO}_3)_2 - \text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$

**Система  $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{NaVO}_3 - \text{Ca}(\text{VO}_3)_2 - \text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ .** На изованадатном сечении  $\text{NaVO}_3 - \text{Ca}(\text{VO}_3)_2 - \text{Zn}(\text{VO}_3)_2$  (рис. 5) установлен фазовый состав обожженных (500 – 550 °С, 80 – 100 ч) смесей: (1) – 0,5  $\text{Zn}(\text{VO}_3)_2 + 0,5 \text{Na}_2\text{Ca}(\text{VO}_3)_4$ ; (2) – 0,7  $\text{Zn}(\text{VO}_3)_2 + 0,3 \text{Na}_2\text{Ca}(\text{VO}_3)_4$ ; (3) – 0,8  $\text{Zn}(\text{VO}_3)_2 + 0,2 \text{Na}_2\text{Ca}(\text{VO}_3)_4$ ; (4) – 0,3  $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2 + 0,2 \text{Zn}(\text{VO}_3)_2 + 0,5 \text{Na}_2\text{Ca}(\text{VO}_3)_4$ ; (5) – 0,5  $\text{Ca}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}(\text{VO}_3)_4 + 0,5 \text{Ca}_{0,84}\text{Na}_{0,32}(\text{VO}_3)_2$ ; (6) – 0,615  $\text{NaVO}_3 +$

0,270  $\text{Zn}(\text{VO}_3)_2 + 0,115 \text{Ca}(\text{VO}_3)_2$ . Фазовый состав прошедших термообработку образцов свиде-

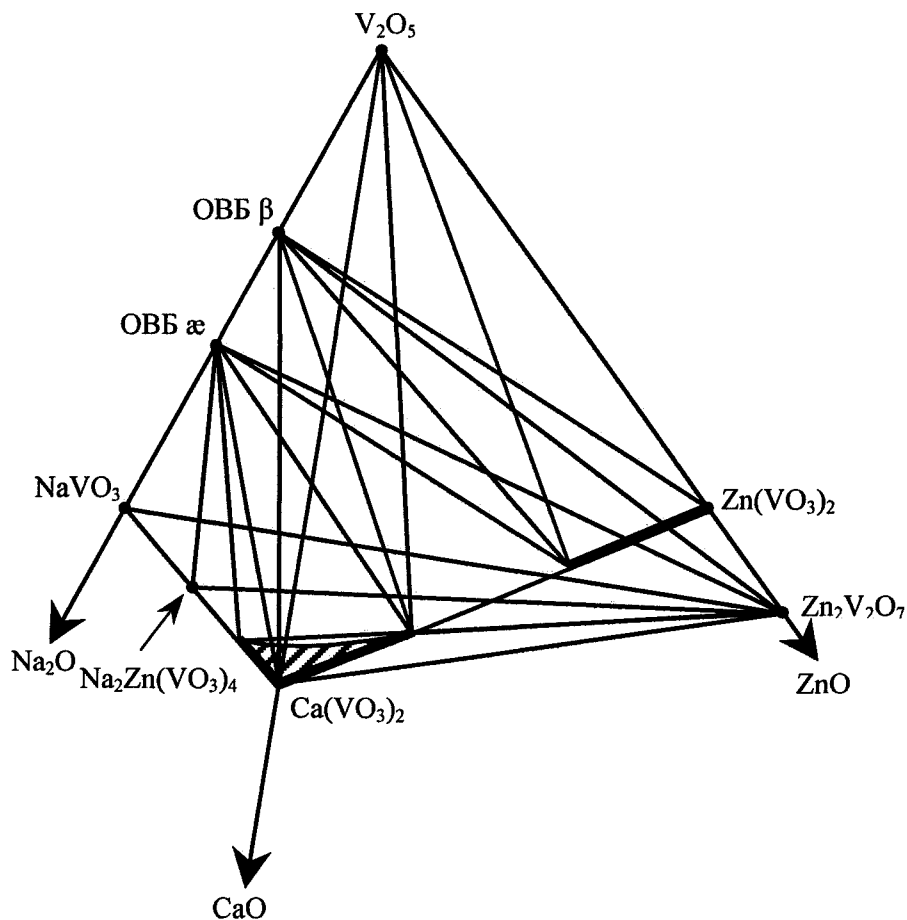


Рис. 6. Диаграмма состояния системы  $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{NaVO}_3 - \text{Ca}(\text{VO}_3)_2 - \text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$

## Физическая химия

тельствует об отсутствии в системе  $V_2O_5 - NaVO_3 - Ca(VO_3)_2 - Zn_2V_2O_7$  тройных ванадатов. В исследованных образцах найдены следующие фазовые составляющие: (1), (4) –  $Na_2Ca(VO_3)_4$ , ОБВ  $\alpha$ -типа,  $Zn_2V_2O_7$ ,  $Ca_{0,84}Na_{0,32}(VO_3)_2$ , (2), (5) –  $Ca_{1-x}Zn_xNa_{2y}(VO_3)_2$ , ОБВ  $\alpha$ -типа,  $Zn_2V_2O_7$ , (3) –  $Ca_{0,6}Zn_{0,4}(VO_3)_4$ ,  $Zn_{0,85}Ca_{0,15}(VO_3)_2$ , ОБВ  $\alpha$ -типа,  $Zn_2V_2O_7$ , (6) –  $Zn_2V_2O_7$ ,  $Na_{0,95}Ca_{0,025}VO_3$ , ОБВ  $\alpha$ -типа,  $Na_2Ca(VO_3)_4$ .

Полученная информация о сечении  $NaVO_3 - Ca(VO_3)_2 - Zn(VO_3)_2$  позволила выявить следы секущих вторичных тетраэдров, что в свою очередь послужило основной информацией (совместно с диаграммами ограничения) для тетраэдрации диаграммы системы  $V_2O_5 - NaVO_3 - Ca(VO_3)_2 - Zn_2V_2O_7$ . Диаграмма четверной системы разбивается на четырнадцать вторичных тетраэдров (рис. 6):

- I. ОБВ  $\beta$ -типа –  $V_2O_5 - Zn_{1-x}Ca_x(VO_3)_2$ ,
- II. ОБВ  $\beta$ -типа –  $V_2O_5 - Zn_{0,85}Ca_{0,15}(VO_3)_2 - Ca_{0,6}Zn_{0,4}(VO_3)_2$ ,
- III. ОБВ  $\beta$ -типа –  $V_2O_5 - Ca_{1-x}Zn_x(VO_3)_2$ ,
- IV. ОБВ  $\beta$ -типа –  $Zn_2V_2O_7 - Zn_{1-x}Ca_x(VO_3)_2$ ,
- V. ОБВ  $\beta$ -типа –  $Zn_2V_2O_7 - ОБВ \alpha$ -типа –  $Zn_{0,85}Ca_{0,15}(VO_3)_2$ ,
- VI. ОБВ  $\beta$ -типа – ОБВ  $\alpha$ -типа –  $Zn_{0,85}Ca_{0,15}(VO_3)_2 - Ca_{0,6}Zn_{0,4}(VO_3)_2$ ,
- VII. ОБВ  $\beta$ -типа – ОБВ  $\alpha$ -типа –  $Ca_{1-x}Zn_x(VO_3)_2$ ,
- VIII. ОБВ  $\alpha$ -типа –  $Ca_{1-x}Zn_xNa_{2y}(VO_3)_2$ ,
- IX. ОБВ  $\alpha$ -типа –  $Zn_2V_2O_7 - Zn_{0,85}Ca_{0,15}(VO_3)_2 - Ca_{0,6}Zn_{0,4}(VO_3)_2$ ,
- X. ОБВ  $\alpha$ -типа –  $Zn_2V_2O_7 - Na_{1-x}Ca_{0,5x}VO_3$ ,
- XI. ОБВ  $\alpha$ -типа –  $Zn_2V_2O_7 - Na_{0,95}Ca_{0,025}VO_3 - Na_2Ca(VO_3)_4$ ,
- XII. ОБВ  $\alpha$ -типа –  $Zn_2V_2O_7 - Ca_{0,84}Na_{0,32}(VO_3)_2 - Ca_{0,6}Zn_{0,4}(VO_3)_2$ ,
- XIII. ОБВ  $\alpha$ -типа –  $Zn_2V_2O_7 - Na_2Ca(VO_3)_4 - Ca_{0,84}Na_{0,32}(VO_3)_2$ ,
- XIV.  $Zn_2V_2O_7 - Ca_{1-x}Zn_xNa_{2y}(VO_3)_2$ .

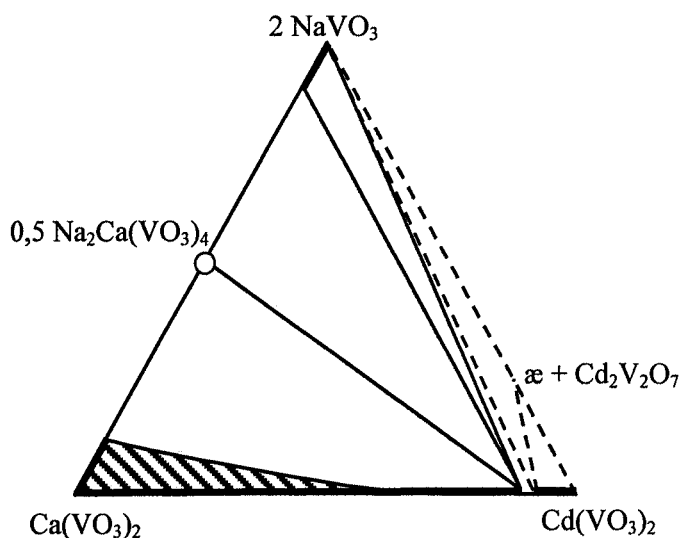


Рис. 7. Сечение  $NaVO_3 - Ca(VO_3)_2 - Cd(VO_3)_2$  четверной диаграммы состояния системы  $V_2O_5 - NaVO_3 - Ca(VO_3)_2 - Cd_2V_2O_7$

**Система  $V_2O_5 - NaVO_3 - Ca(VO_3)_2 - Cd_2V_2O_7$ .** На секущей плоскости, проходящей через метаванадаты натрия, кальция и кадмия, для анализа были выбраны точки следующего состава (рис. 7): (1) –  $0,05 Na_2Ca(VO_3)_4 + 0,73 NaVO_3 + 0,22 Cd(VO_3)_2$ ; (2) –  $0,05 Na_2Ca(VO_3)_4 + 0,95 Cd(VO_3)_2$ ; (3) –  $0,3 Na_2Ca(VO_3)_4 + 0,7 Cd(VO_3)_2$ ; (4) –  $0,5 Ca_{0,9}Cd_{0,1}(VO_3)_2 + 0,5 Ca_{0,84}Na_{0,32}(VO_3)_2$ . Образцы отжигали в твердофазном режиме при температуре  $550^\circ C$ . После достижения равновесия при  $550^\circ C$  фазовый анализ дал следующие результаты: в точке (1) присутствуют четыре фазы:  $NaVO_3$ ,  $Cd_{0,9}Ca_{0,1}(VO_3)_2$ , ОБВ  $\alpha$ -типа,  $Cd_2V_2O_7$ ; образец (2) содержит ОБВ  $\alpha$ -типа, пированадат кадмия  $Cd_2V_2O_7$ ,  $Cd_{1-x}Ca_x(VO_3)_2$ . В точке (3) сосуществуют  $NaVO_3$ ,  $Na_2Ca(VO_3)_4$  и  $Ca_{0,1}Cd_{0,9}(VO_3)_2$ . В точке (4) фиксируется

твердый раствор  $Ca_{1-x}Cd_x(VO_3)_2$  и небольшое количество  $Na_2Ca(VO_3)_4$ . Как и в случае четверной системы с участием оксида цинка, в рассмотренной системе  $NaVO_3 - Ca(VO_3)_2 - Cd(VO_3)_2$  образуется твердый раствор с замещением на натрий и кадмий. Полученные данные по фазовому составу сечения, проходящего через метаванадаты, достаточны для тетраэдрации системы  $V_2O_5 - NaVO_3 - Ca(VO_3)_2 - Cd_2V_2O_7$ . Диаграмма разбивается на четырнадцать вторичных тетраэдров (рис. 8):

- I. ОБВ  $\beta$ -типа –  $V_2O_5 - Ca_{1-x}Cd_x(VO_3)_2$ ,
- II. ОБВ  $\beta$ -типа – ОБВ  $\alpha$ -типа –  $Ca_{1-x}Cd_x(VO_3)_2$ ,
- III. ОБВ  $\alpha$ -типа –  $Ca_{1-x}Cd_xNa_{2y}(VO_3)_2$ ,

- IV. ОВБ  $\alpha$ -типа –  $\text{Ca}_{0,84}\text{Na}_{0,32}(\text{VO}_3)_2 - \text{Na}_2\text{Ca}(\text{VO}_3)_4 - \text{Ca}_{0,1}\text{Cd}_{0,9}(\text{VO}_3)_2$ ,
- V. ОВБ  $\alpha$ -типа –  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{VO}_3)_4 - \text{Ca}_{0,1}\text{Cd}_{0,9}(\text{VO}_3)_2 - \text{Na}_{0,95}\text{Ca}_{0,025}\text{VO}_3$ ,
- VI. ОВБ  $\alpha$ -типа –  $\text{Ca}_{0,1}\text{Cd}_{0,9}(\text{VO}_3)_2 - \text{Na}_{1-x}\text{Ca}_{0,5x}\text{VO}_3$ ,
- VII. ОВБ  $\alpha$ -типа –  $\text{Ca}_{0,1}\text{Cd}_{0,9}(\text{VO}_3)_2 - \text{NaVO}_3 - \text{Na}_2\text{CdV}_2\text{O}_7$ ,
- VIII. ОВБ  $\alpha$ -типа –  $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7 - \text{Cd}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{VO}_3)_2$ ,
- IX.  $\text{Ca}_{0,1}\text{Cd}_{0,9}(\text{VO}_3)_2 - \text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7 - \text{Na}_{1-x}\text{Ca}_{0,5x}\text{VO}_3$ ,
- X.  $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7 - \text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7 - \text{Cd}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{VO}_3)_2$ ,
- XI.  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{VO}_3)_4 - \text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7 - \text{Ca}_{0,1}\text{Cd}_{0,9}(\text{VO}_3)_2 - \text{Na}_{0,95}\text{Ca}_{0,025}\text{VO}_3$ ,
- XII.  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{VO}_3)_4 - \text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7 - \text{Ca}_{0,84}\text{Na}_{0,32}(\text{VO}_3)_2 - \text{Ca}_{0,1}\text{Cd}_{0,9}(\text{VO}_3)_2$ ,
- XIII.  $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7 - \text{Ca}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Na}_{2y}(\text{VO}_3)_2$ ,
- XIV.  $\text{CaCdV}_2\text{O}_7 - \text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7 - \text{Ca}_{1-x}\text{Na}_{2x}(\text{VO}_3)_2$ .

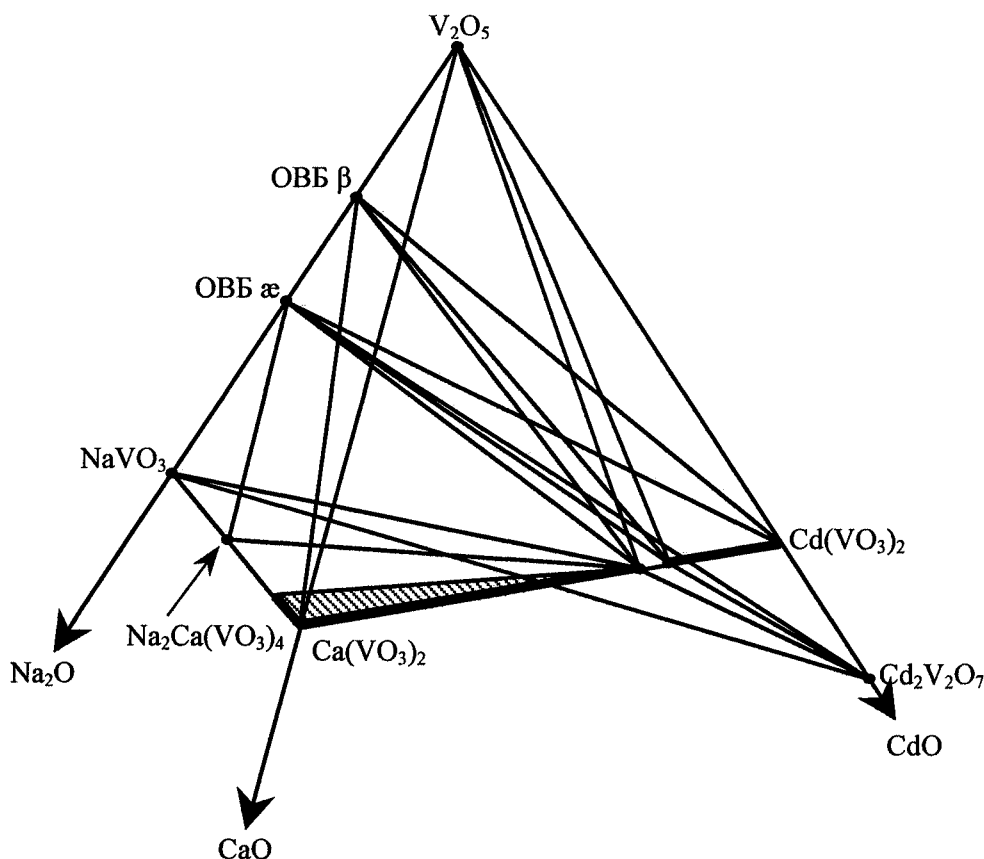


Рис. 8. Фазовая диаграмма системы  $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{NaVO}_3 - \text{Ca}(\text{VO}_3)_2 - \text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$   
в субсолидусной области

### Заключение

Итак, исследования фазовых соотношений установило отсутствие тройных ванадатов в системах  $\text{CaO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{MO} - \text{V}_2\text{O}_5$ , где  $M = \text{Zn}, \text{Cd}$ . Сопоставление диаграмм фазовых равновесий выявило их существенное отличие, индикатором которого является фазовый состав изованадатных сечений. Конфигурация же изованадатных сечений определена, в свою очередь, протяженностью твердого раствора на основе метаванадата кальция, изоморфная емкость которого зависит от относительной разницы объемов металл-кислородных полиэдров взаимодействующих метаванадатов двухвалентных металлов [4]. Таким образом, можно сделать вывод о том, значительные отличия в составе продуктов взаимодействия компонентов систем  $\text{CaO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{MO} - \text{V}_2\text{O}_5$ , где  $M = \text{Zn}, \text{Cd}$ , связаны с размерными характеристиками  $M^{2+}\text{O}$ -полиэдров.

### Литература

1. Забара, О.А. Кристаллохимия метаванадатов двухвалентных металлов и фазовые равновесия с их участием: дис. ... канд. хим. наук / О.А. Забара. – Свердловск, 1990. – 163 с.
2. Фазовые соотношения в системе  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{V}_2\text{O}_5$  / Т.И. Красненко, Л.В. Андрианова, Б.В. Слободин и др. // Журн. неорганической химии. – 1987. – Т. 32, № 12. – С. 3052 – 3055.
3. Слободин, Б.В. Фазовые диаграммы систем  $\text{Na}_2\text{O} - \text{ZnO}(\text{CdO}) - \text{V}_2\text{O}_5$  в субсолидусной области / Б.В. Слободин, Л.Л. Сурат // Журн. неорганической химии. – 2003. – Т. 48, № 7. – С. 1202 – 1205.
4. Забара, О.А. Химические и термические деформации метаванадатов двухвалентных металлов / О.А. Забара, Т.И. Красненко, А.А. Фотиев // Неорганические материалы. – 1992. – Т. 28, № 8. – С. 1744 – 1748.
5. Фотиев, А.А. Ванадаты двухвалентных металлов / А.А. Фотиев, В.К. Трунов, В.Д. Журавлёв. – М.: Наука, 1984. – 165 с.

Поступила в редакцию 4 июня 2008 г.

### PHASE DIAGRAMS OF $\text{CaO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{MO} - \text{V}_2\text{O}_5$ SYSTEMS ( $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}$ )

The diagrams, represented in the study, of  $\text{CaO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{MO} - \text{V}_2\text{O}_5$  systems, where  $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}$ , attributed to subsolidus temperatures, have been plotted by the isovanadate section method adjusted for possibility of double cation substitution of calcium for  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  ions, as well as for sodium ions. The significant difference of the plotted diagrams of phase equilibria for  $\text{CaO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{MO} - \text{V}_2\text{O}_5$  systems, where  $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}$ , is determined by volumes of polyhedral components of interacted vanadates, which precondition the dimension of solid solutions in systems and, consequently, the sections configuration.

*Keywords: vanadates, multicomponent systems, isovanadate section method, coordination polyhedron, phase equilibrium diagram.*

**Chvanova Anna Nikolaevna** – Post-Graduate Student, Chelyabinsk State Pedagogical University.

**Чванова Анна Николаевна** – аспирант, Челябинский государственный педагогический университет.

e-mail: anny\_m@list.ru

**Krasnenko Tatyana Ilarionovna** – Cand. Sc. (Chemistry), Leading Research Worker, Oxide System Laboratory, Chemistry of Solids Institute of the Ural Department of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg.

**Красненко Татьяна Илларионовна** – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, лаборатория оксидных систем, Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург.

**Rotermel Maria Viktorovna** – Cand. Sc. (Chemistry), Research Associate, Oxide System Laboratory, Chemistry of Solids Institute of the Ural Department of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg.

**Ротермель Мария Викторовна** – кандидат химических наук, научный сотрудник, лаборатория оксидных систем, Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург.

**Viktorov Valeriy Viktorovich** – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Natural Sciences and Mathematics Subdepartment, Chelyabinsk State Pedagogical University.

**Викторов Валерий Викторович** – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой естественно-математических дисциплин, Челябинский государственный педагогический университет.

# Химия конденсированного состояния

УДК 669.046+536.7

## КРИСТАЛЛОХИМИЯ ХРОМАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

А.Г. Рябухин, О.Н. Груба

**В работе предложены методики расчета кристаллографических характеристик однотипных соединений, кристаллизующихся в одинаковой структуре. Возможности методики проиллюстрированы на примерах хроматов (VI) щелочных и щелочноземельных металлов, получены неизвестные ранее кристаллохимические и термохимические характеристики франция, радия и их хроматов, согласованные с экспериментальными данными по щелочным и щелочноземельным металлам.**

*Ключевые слова:* кристаллохимия, хроматы, энтальпия кристаллической решетки.

### Введение

Кристаллохимия должна объединять такие отрасли наук как строение кристаллов и химическая термодинамика.

Если мы принимаем планетарную модель строения атома: в центре – положительно заряженное ядро и распределенные вокруг отрицательно заряженные электроны, то мы обязаны признать электромагнитное взаимодействие между всеми частицами, составляющими атом. Таким образом – это взаимодействие в поле сил, которое подчиняется статистике Больцмана. Оно определяется изменением энтальпии, и значит, математически описывается уравнением Кулона. В связи с этим центральными понятиями в кристаллохимии являются расстояние (размер простых и сложных частиц) и энтальпия взаимодействия (энтальпия образования, энтальпия кристаллической решетки и т.д.). К сожалению, единство между ними (по разным причинам) отсутствует. Прежде всего – это использование произвольных размеров ионов, их постоянство и использование прямой аддитивности для расчета межчастичных расстояний. Рассчитанные таким образом величины не согласуются с экспериментальными измерениями параметров кристаллических структур.

После создания математических моделей расчетов эффективных ионных радиусов, энтальпии кристаллических решеток и метаморфозы структур всех сингоний в квазикубическую появилась возможность преобразования кристаллохимии и приведения к согласию с кристаллографическими и термохимическими экспериментальными данными [1–3]. Необходимость и актуальность количественного подхода к кристаллохимии очевидны.

Рассмотрим возможности использования разработанных моделей на примерах хроматов щелочных и щелочноземельных металлов. Эти соединения играют большую роль в препаративной и аналитической химии, в электрохимии и, конечно, в кристаллохимии.

В расчетах расстояние выражается в ангстремах ( $10^{-8}$  см), энтальпия – в кДж·моль<sup>-1</sup>.

### Результаты расчетов и их обсуждение

#### Кристаллография

Наиболее вероятной пространственной структурой хромат-иона  $\text{CrO}_4^{2-}$  должен быть тетраэдр. Хроматы щелочных и щелочноземельных металлов кристаллизуются в ромбической (R<sub>h</sub>am-4), тетрагональной (I4/amd-4), моноклинной (P2<sub>1</sub>/c<sup>2</sup>-4) сингониях.

В табл. 1 приведены справочные данные и результаты расчетов структурных характеристик хроматов щелочных металлов.

В основе кристаллографических расчетов лежат уравнения модели ионных радиусов и метаморфозы структур в квазикубическую. Очень важными являются следующие положения теории ионных радиусов: радиусы катионов и минимальные радиусы анионов являются константами, но анионы деформируются, увеличиваясь в зависимости от условий. Степень деформации определя-

## Химия конденсированного состояния

ется зарядностью катионов, дебаевским радиусом экранирования, то есть взаимодействием всех частиц в моль вещества.

Методику расчетов кристаллических характеристик хроматов щелочных металлов рассмотрим на примере  $K_2CrO_4$  (структура  $K_2CrO_4$ , Pnam-4).

Таблица 1

Структурные характеристики хроматов (VI) щелочных металлов							
Me <sup>+</sup> r(Me <sup>+</sup> ) [2]	a, b, c [4-6]	V	d	r <sub>p1</sub>	r <sub>A</sub>	r <sub>A</sub> <sup>o</sup> = r <sub>p2</sub>	r(Cr <sup>6+</sup> )
1	2	3	4	5	6	7	8
Na 0,94880	9,249 7,215 5,930	395,7185	7,34168	6,35808	5,40928	1,97993	0,53240
K 1,33053	10,421 7,625 5,932	471,3578	7,78246	6,73981	5,40928	1,97993	0,53240
Rb 1,48148	—	503,7427	7,95676	6,89076	—	—	—
Cs 1,68161	10,158 8,038 6,723	548,9330	8,18791	7,09094	5,40933	1,97995	0,53243
Fr 1,71438	—	556,5664	8,22569	7,12366	—	—	—

Объем элементарной ячейки ромбической сингонии  $V = a \cdot b \cdot c$ . Параметр квазикубической решетки  $d = \sqrt[3]{V} = \sqrt[3]{10,421 \cdot 7,625 \cdot 5,932} = \sqrt[3]{471,3575} = 7,78246$ .

Межструктурное расстояние ( $K^+ - Cr^{6+}$ )  $r_{p1} = \alpha_1 d$ .

Ион  $Cr^{6+}$  находится в центре тетраэдра, в вершинах которого располагается ион  $O^{2-}$ .

Структурная константа  $\alpha_1 = \alpha_{1ромб} \alpha_{1куб} = \frac{\sqrt{6} \sqrt{2}}{2 \cdot 2} = 0,8660254$ .

$$r_{p1} = 0,8660254 \cdot 7,78246 = 6,73981.$$

$$r_{p1} = r_K + r_A,$$

где  $r_A$  – радиус аниона  $CrO_4^{2-}$ .

$r_A = 6,73981 - 1,33053 = 5,40928$ . Полученная величина (по определению [1, 2]) – постоянна в любом хромате, содержащем  $CrO_4^{2-}$ . Это позволяет рассчитать  $r_{p1}$ ,  $d$  и  $V$  любого хромата  $Me_2CrO_4$ , если он кристаллизуется в рассмотренной структуре.

Расстояние  $r_{p2}$  ( $Cr-O$ ) рассчитывается по уравнению  $r_{p2} = \alpha_2 r_A$ ; структурная константа

$\alpha_2 \stackrel{\text{тетр}}{=} \alpha_2 \stackrel{\text{куб}}{=} \alpha = \frac{\sqrt{8}(\sqrt{3}-1)\sqrt{2}}{4 \cdot 2} = 0,3660254$ . Тогда,  $r_{p2} = 0,3660254 \cdot 5,40928 = 1,97993$ . Эта величина также остается постоянной в ионах  $CrO_4^{2-}$ .

Так как  $CrO_4^{2-}$  имеет тетраэдрическое строение, то в основе дебаевского радиуса экранирования  $r_D$  лежит  $r_D$  ( $ZnS$ , сфалерит)  $= 17,581767 \cdot 10^{-8}$  см и структурные коэффициенты [3]

$$f_{тетр} = 4(\sqrt{3}-1) \frac{8}{3\sqrt{3}} \text{ и } f_{куб} = \frac{\sqrt{2}}{2}.$$

$$r_D = 17,581767 \cdot 4,508264 \cdot 0,707107 = 56,04760.$$



Радиус  $\text{Cr}^{6+}$  можно вычислить по уравнению [2]:

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

$$= \frac{1,97993 - 1,35806 + \frac{1,844327}{56,0476}}{2} + \sqrt{0,1071830 - 0,0651524} = 0,53240.$$

Аналогичные расчеты проведены для хроматов натрия, рубидия, цезия и франция (табл. 1). Реальный радиус иона кислорода  $\text{O}^{2-}$  в составе аниона  $\text{CrO}_4^{2-}$  может быть оценен двумя путями [2].

$$r_{p_2} = r_K + r_A.$$

$$r(\text{O}^{2-}) = 1,97993 - 0,53240 = 1,44753.$$

$$r(\text{O}^{2-}) = r_A = \frac{r_K r_D r_A^\circ}{r_K r_D - (r_A^\circ)^2} = \frac{0,53240 \cdot 56,0476 \cdot 1,35806}{0,53240 \cdot 56,0476 - 1,844327} = 1,44753.$$

Результаты расчетов согласуются, значит, в этом случае радиус иона  $\text{O}^{2-}$  увеличивается на  $1,44753 - 1,35806 = 0,08947$  или  $1,06588$  раз.

Расчет кристаллических характеристик хроматов щелочноземельных металлов, кристаллизующихся в тетрагональной сингонии (структура  $\text{ZnSO}_4$ , I4/amd-4), рассмотрим на примере  $\text{CaCrO}_4$ . В табл. 2 приведены справочные данные и результаты расчетов по разработанным методикам.

Таблица 2

Структурные характеристики хроматов (VI) щелочноземельных металлов

$\text{Me}^{2+}$ $r(\text{Me}^{2+})$ [2]	a, c [4–6]	V	d	$r_{p_1}$	$r_A$	$r_A^\circ = r_{p_2}$	$r(\text{Cr}^{6+})$
1	2	3	4	5	6	7	8
Ca 1,01202	6,353 7,234	292,1704	6,63558	6,42125	5,90423	1,97992	0,53239
Sr 1,15779	–	325,5499	6,87922	6,65702	–	–	–
Ba 1,35104	6,826 7,317	340,9303	6,98581	6,76025	5,90421	1,97991	0,53238
Ra 1,38269	–	345,7446	7,01862	6,79192	–	–	–

Объем элементарной ячейки  $\text{CaCrO}_4$   $V = a^2 c = 6,353^2 \cdot 7,239 = 292,1704 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$ .

Параметр квазикубической решетки  $d = \sqrt[3]{V} = \sqrt[3]{292,1704 \cdot 10^{-24}} = 6,63558$ .

Объемная структурная константа  $\alpha_1 = \alpha_{1\text{т}} \alpha_{1\text{куб}} = \frac{8}{9} \frac{8}{3\sqrt{3}} \frac{\sqrt{2}}{2} = 0,96770$ .

Межструктурное расстояние  $r_{p_1} = \alpha_1 d = 0,96770 \cdot 6,63558 = 6,42125$ .

Радиус аниона  $\text{CrO}_4^{2-}$   $r_A = r_{p_1} - r_K = 6,42125 - 1,01202 = 5,40923$ .

Эта величина практически совпадает с полученной при расчетах хроматов щелочных металлов.

Дальнейшие расчеты аналогичны изложенным ранее.

$\alpha_2 = 0,3660254$ ;  $r_{p_2} = 0,3660254 \cdot 5,40923 = 1,97992$ ;  $r_D = 56,04760$ ;  $r(\text{Cr}^{6+}) = 0,53239$ .

Таким образом, получены одинаковые величины  $r_A$  ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ),  $r(\text{Cr}-\text{O})$ ,  $r(\text{Cr}^{6+})$ .

## Химия конденсированного состояния

В результате проведенных расчетов получены отсутствующие в справочной литературе данные о кристаллических характеристиках хроматов (VI) Rb, Cs, Fr, Sr и Ra. Особенный интерес представляют величины межструктурных расстояний  $r_p(\text{Me}-\text{CrO}_4)$ , так как они лежат в основе расчетов энтальпий кристаллических решеток, энтальпий взаимодействия, энтальпий образования сложных ионов.

### Термохимические расчеты

В основе математической модели расчета термических характеристик кристаллических веществ лежат два уравнения [2].

По определению энтальпия кристаллической решетки  $\Delta H_{\text{кр}}(\text{KA})$

$$\Delta H_{\text{кр}}(\text{KA}) = \Delta_f H^\circ(\text{K}^+, \text{r}) + \Delta_f H^\circ(\text{A}^-, \text{r}) - \Delta_f H^\circ(\text{KA}, \text{к}). \quad (3)$$

По модели

$$\Delta H_{\text{кр}} = \Delta H_0 + \Delta H_{\text{вз}} = 114,174 z_{\text{к}}^2 z_{\text{а}}^2 f_1 + \frac{103,7074 A_{\text{М}} z_{\text{к}} z_{\text{а}} K}{r_p} f_2. \quad (4)$$

Здесь  $\Delta H_0$ ,  $\Delta H_{\text{вз}}$  – энтальпия начала отсчета экспериментальных величин и энтальпия взаимодействия между структурными частицами соответственно. Числовые коэффициенты ( $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ) – комбинации фундаментальных физических констант [2].  $z_{\text{к}}$ ,  $z_{\text{а}}$  – степени окисления (зарядности) катиона и аниона;  $A_{\text{М}}$  – число Маделунга конечной структуры (квазикубической);  $K$  – координационное число;  $f_1$  и  $f_2$  – объемные структурные константы, включающие константы исходной и конечной структуры.

В табл. 3 приведены исходные справочные данные и результаты расчетов термических характеристик хроматов щелочных металлов.

Таблица 3

Термические характеристики хроматов щелочных металлов

Me <sup>+</sup>	$\Delta_f H^\circ(\text{Me}^+, \text{r})$ , [9]	$-\Delta_f H^\circ(\text{Me}_2\text{CrO}_4)$ , [8]	$r_p$	$\Delta H_{\text{вз}}$ , ур. (5)	$\Delta H_{\text{кр}}$ , ур. (5)	$\Delta_f H^\circ(\text{CrO}_4^{2-}, \text{r})$
1	2	3	4	5	6	7
Na	609,542	[1 360,218] 1 359,623	6,35808	2 402,917	3 929,913	1 350,611
K	514,007	[1 414,192] 1 414,597	6,73981	2 266,821	3 793,817	1 351,611
Rb	490,129	– 1 442,699	6,89076	2 217,167	3 744,163	–
Cs	458,402	[1 413,774] 1 413,559	7,09094	2 154,573	3 681,569	1 350,991
Fr	455,235	– 1 410,193	7,12366	2 144,673	3 671,669	–

Методику расчетов рассмотрим на примере хромата калия  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ .

Переходу от ромбической структуры (Pnam-4) к квазикубической отвечает объемная структурная постоянная  $f_1 = f_{\text{ромб}} f_{\text{куб}} = (\sqrt{3} - 1)^2 \cdot 2 = 1,71120$ . В этом случае нулевой уровень отсчета составит  $\Delta H_0 = 114,174 \cdot 2 \cdot 1^2 \cdot 2^2 \cdot 1,71120 = 1562,996$ .

Второе слагаемое уравнения (4) содержит величину  $f_2 = f_{\text{ромб}} f_{\text{куб}} = \left(\frac{4\sqrt{3}}{3}\right)^2 \frac{\sqrt{2}}{2} = 3,771236$ .

Число Маделунга соответствует тетраэдрической структуре, т.е.  $A_{\text{М}} = 1,63806$ . Тогда, энтальпия межструктурного взаимодействия частиц  $\text{K}^+$  и  $\text{CrO}_4^{2-}$  может быть определена из уравнения

$$\Delta H_{\text{вз}} = \frac{1}{r_p} (103,7074 \cdot 1,63806 \cdot 1 \cdot 2 \cdot 6 \cdot 3,771236) = \frac{15\,277,954}{r_p}.$$

Окончательно уравнение для расчета энтальпии кристаллической решетки  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  принимает вид:

$$\Delta H_{\text{кр}}(\text{K}_2\text{CrO}_4) = \Delta H_0 + \Delta H_{\text{вз}}(\text{K}^+ - \text{CrO}_4^{2-}) = 1526,996 + \frac{15\,277,954}{r_p}. \quad (5)$$

Результаты расчетов по уравнению (5) приведены в табл. 3. Величины  $\Delta_f H^\circ(\text{CrO}_4^{2-}, \text{г})$ , приведенные в колонке 7, свидетельствуют о внутренней согласованности результатов расчетов.

Хроматы щелочноземельных металлов кристаллизуются в тетрагональной сингонии (структура I4/amd-4). Поэтому объемные структурные постоянные  $f_1$  и  $f_2$  должны принимать иные численные значения.

$$f_1 = f_{\text{тетр}} f_{\text{куб}} = \frac{2}{3} \frac{3\sqrt{3}}{8} \frac{\sqrt{2}}{2} = 0,306186.$$

$$f_2 = f_{\text{тетр}} f_{\text{куб}} = 6 \left(1 + \frac{3}{8}\sqrt{2}\right) \frac{\sqrt{2}}{2} = 6,492641.$$

Уравнение для расчета энтальпии кристаллической решетки (4) принимает вид:

$$\Delta H_{\text{кр}} = 114,174 \cdot 2^2 \cdot 2^2 \cdot 0,306186 + \frac{1}{r_p} (103,7074 \cdot 1,63806 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 6 \cdot 6,492641);$$

$$\Delta H_{\text{кр}} = 559,337 + \frac{26471,1113}{r_p}. \quad (6)$$

Результаты расчетов по уравнению (6) представлены в табл. 4. Из сравнения данных колонок 7 табл. 3 и 4 следует хорошее согласие полученных величин, составивших  $\Delta_f H^\circ(\text{CrO}_4^{2-}, \text{г}) = 1352,082 \pm 1,214$ . Это, в свою очередь, позволяет считать, что полученные величины  $\Delta_f H^\circ(\text{Me}_2\text{CrO}_4)$  и  $\Delta_f H^\circ(\text{MeCrO}_4)$  являются достаточно надежными. Подтверждением также служат результаты расчетов, приведенные в колонках 3 табл. 3 и 4, которые согласуются со справочными данными.

Таблица 4

Термические характеристики хроматов щелочноземельных металлов

Me <sup>2+</sup>	$\Delta_f H^\circ(\text{Me}^{2+}, \text{г})$ , [7]	$-\Delta_f H^\circ(\text{MeCrO}_4)$ , [8]	$r_{p1}$	$\Delta H_{\text{вз}}$ , ур. (6)	$\Delta H_{\text{кр}}$ , ур. (6)	$\Delta_f H^\circ(\text{CrO}_4^{2-}, \text{г})$
1	2	3	4	5	6	7
Ca	1 919,167± ±0,837	[1 410,008] 1 408,776	6,42125	4 122,426	4 681,763	1 352,588
Sr	1 769,029± ±2,092	– 1 412,899	6,65702	3 976,411	4 535,748	–
Ba	1 656,027± ±2,920	[1 464,400] 1 466,932	6,76025	3 915,700	4 475,037	1 354,610
Ra	1 658,579± ±8,368	– 1 444,396	6,79192	3 897,448	4 456,785	–

### Заключение

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

2. Опираясь на разработанные ранее модели ионных радиусов и метаморфозы произвольных структур в квазикубическую, проведены расчеты кристаллографических характеристик (параметр решетки  $d$ , объем элементарной ячейки  $V$ , межструктурные расстояния  $r_p$ ) хроматов щелочных ( $\text{Me}_2\text{CrO}_4$ ) и щелочноземельных ( $\text{MeCrO}_4$ ) металлов.

3. На основании модели расчета термохимических характеристик кристаллических веществ рассчитаны энтальпия кристаллической решетки, энтальпия взаимодействия хроматов щелочных и щелочноземельных металлов.

4. Величины  $\Delta_f H^\circ(\text{CrO}_4^{2-}, \text{г})$ , рассчитанные по данным для хроматов щелочных и щелочноземельных металлов, практически совпадают ( $\Delta_f H^\circ(\text{CrO}_4^{2-}, \text{г}) = 1352,082 \pm 1,214$ ), что свидетельствует о внутренней согласованности результатов.

## Химия конденсированного состояния

5. Получены неизвестные ранее кристаллохимические и термические характеристики франция, радия и их хроматов (VI), согласованные с данными щелочных и щелочноземельных металлов.

### Литература

1. Ryabukhin, A.G. Effective ionic radii / A.G. Ryabukhin // *Высокотемпературные расплавы. ЧГТУ–ЧНЦ УрО РАН.* – 1996. – № 1. – С. 33–38.
2. Рябухин, А.Г. Эффективные ионные радиусы. Энтальпия кристаллической решетки. Энтальпия гидратации ионов. Монография / А.Г. Рябухин. – Челябинск: Изд. ЮУрГУ, 2001. – 115 с.
3. Рябухин, А.Г. Математическая модель метаморфизма кристаллических структур в кубическую / А.Г. Рябухин. – *Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия».* – Вып. 9. – 2007. – С. 17–21.
4. Миркин, Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л.И. Миркин; под ред. проф. Я.С. Уманского. – М.: ГИФМЛ, 1961. – 863 с.
5. Справочник химика / под ред. Б.П. Никольского. – Л.: Химия. – 1971. – Т. 1. – 1071 с.
6. Химическая энциклопедия. – М.: СЭ – БРЭ. – Т. 4. – 1995. – 693 с.
7. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средства к электрону. Справочник / под ред. В.Н. Кондратьева. – М.: Наука, 1974. – 351 с.
8. Латимер, В.М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. пер. с англ. / В.М. Латимер; под ред. проф. К.В. Астахова. – М.: Изд. иностр. лит., 1954. – 400 с.
9. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справочное издание в 4 т. / под ред. В.П. Глушко. – М.: Наука. – 1982. – Т. IV, кн. 2. – 559 с.

*Поступила в редакцию 20 января 2009 г.*

### CRYSTAL CHEMISTRY OF ALKALINE AND ALKALI-EARTH METALS CHROMATES

Calculation procedures of crystallographic characteristics of the same type compounds crystallizing in similar structures have been suggested. Possibilities of the method have been illustrated by the example of alkaline and alkali-earth metals chromates (VI), previously unknown crystal chemistry and thermochemistry characteristics of francium, radium and their chromates have been obtained, correlated with experimental data about alkaline and alkaline-earth metals.

*Keywords: crystal chemistry, chromates, alkaline and alkali-earth metals, enthalpy of formation.*

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

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

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

**Груба Оксана Николаевна** – кандидат химических наук, доцент, кафедра «Аналитическая химия», Южно-Уральский государственный университет.

e-mail: grox73@mail.ru

## **ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ**

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

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

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

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

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

6. Полную версию правил подготовки рукописей и пример оформления можно найти на сайте ЮУрГУ ([www.susu.ac.ru](http://www.susu.ac.ru)), следуя ссылкам: «Научные исследования», «Издательская деятельность», «Вестник ЮУрГУ», «Серии».

7. Плата за публикацию не взимается.

### **ВЕСТНИК ЮЖНО-УРАЛЬСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА**

**№ 12 (145) 2009**

**Серия  
«ХИМИЯ»**

**Выпуск 1**

**Издательский центр Южно-Уральского государственного университета**

---

Подписано в печать 25.03.2009. Формат 60×84 1/8. Печать трафаретная.

Усл. печ. л. 7,44. Уч.-изд. л. 6,78. Тираж 500 экз. Заказ 83/111.

---

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