

МИНИСТЕРСТВО ОБЩЕГО И ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра неорганической химии

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ
ПО ДИСЦИПЛИНАМ СПЕЦИАЛИЗАЦИИ
“НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ”

Издательство «Самарский университет»
1998

Практикум предназначен для студентов III-V курсов, специализирующихся на кафедре неорганической химии. Он содержит практические работы и краткие теоретические введения к ним по следующим разделам неорганической химии: синтез и очистка неорганических соединений, физико-химический анализ, химия комплексных соединений и рентгенофазовый анализ.

Составители: профессор *Л.Б.Сережкина*, доцент *Л.М.Бахметьева*, к.х.н., зав.лаб. ИОНХ РАН *Ю.Н.Михайлов*, профессор *В.Н.Сережкин*

Ответственный редактор профессор *Л.Б.Сережкина*

Рецензент зав. каф. общей и неорганической химии Самарского государственного технического университета, профессор, д.х.н. *И.К.Гаркушин*

СИНТЕЗ И ОЧИСТКА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Работа 1

ВЫДЕЛЕНИЕ УРАНА ИЗ УРАНСОДЕРЖАЩИХ ОБЪЕКТОВ МЕТОДОМ ЭКСТРАКЦИИ

Общая характеристика метода

В основе экстракционного метода разделения и очистки лежит различие в растворимости компонентов в двухфазной системе, состоящей чаще всего из несмешивающихся водной и органической фаз. Сущность метода экстракционного разделения или извлечения заключается в том, что при определенных условиях соли некоторых элементов, например, урана (VI), могут в значительном количестве переходить из водных растворов, где они содержатся в виде солей неорганических кислот, в органические, не смешивающиеся с водой, растворы, тогда как основная масса соединений других элементов остается в водном слое. В простейшем случае экстракция выглядит так. Исходный водный раствор встряхивается в сосуде с органическим растворителем. Между фазами быстро устанавливается равновесие, а затем происходит расслоение фаз. Определенное вещество переходит из водного раствора в органический слой, а прочие примеси остаются в водном растворе. Процесс внешне представляется очень простым, но в действительности экстракция чрезвычайно сложный физико-химический процесс, связанный со сложными химическими реакциями комплексообразования в многокомпонентной двухфазной системе.

В экстракционной практике принята следующая терминология. Органические соединения, способные вбирать в себя, извлекать из водной фазы металлы, их соединения или кислоты, называют *экстрагентами*. Их применяют в чистом виде или, особенно в последнее время, в смеси с другими органическими жидкостями. Органические жидкости, которые самостоятельно не экстрагируют исходные соли, но служат добавками при экстракции экстрагентами, называют *разбавителями*. Органический раствор, насыщенный извлекаемой солью *экстракт*, водный раствор, из которого извлекают вещество *рафинат*. Принципиальная схема экстракции выглядит следующим образом:

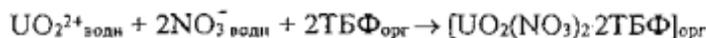


Важнейшей величиной, характеризующей экстракционное равновесие, является коэффициент распределения D (отношение концентрации вещества в органической фазе к его концентрации в водной фазе в равновесных условиях независимо от формы существования в той или другой фазе). Очевидно, что если речь идет о разделении двух компонентов, то коэффициент разделения выразится в виде отношения величин их коэффициентов распределения.

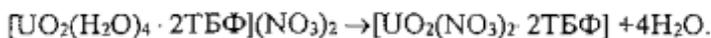
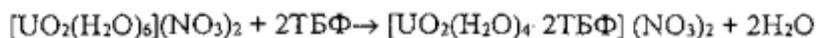
Широкое распространение метода экстракции в технологии связано с тем, что этот процесс легко поддается мультипликации, т.е. многократному повторению "экстракции-реэкстракции", благодаря чему достигается глубокое разделение элементов. Другим достоинством метода экстракции является его технологичность, что выражается в простоте управления процессом и возможности его автоматизации.

Выделение и очистка урана методом экстракции

Выделение и очистка урана является практически важной задачей, которая возникает при переработке урансодержащих руд или при получении урана высокой степени чистоты. Для решения этой задачи, наряду с другими методами, широко используется метод экстракции. Одним из наиболее употребительных реагентов является трибутилфосфат (ТБФ). Экстракцию уранилнитрата трибутилфосфатом можно представить схемой:



Предполагают, что реакция протекает в две стадии:

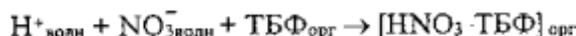


Это типичные реакции комплексообразования с вытеснением воды из внутренней координационной сферы комплекса. В табл. 1 приведены основные характеристики экстрагента и разбавителей.

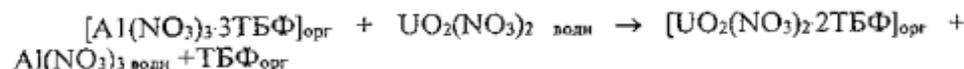
Некоторые свойства экстрагента и разбавителей

Реагент	T _{кип} , °C	Раствори- мость в H ₂ O, г/л	Плотность при 20°C, г/см ³	T _{всп} , °C	Вязкость, сПз
Трибутил- фосфат (C ₄ H ₉) ₃ PO ₄	289	0,2 - 0,4	0,97	145	3,45
Керосин	170-240	н.р.	0,74		0,3-0,5
Четыреххло- -ристый углерод	76,7	0,8	1,59	не воспл.	

Присутствие нитратов других металлов оказывает высаливающее действие, сопровождающееся увеличением значения коэффициента распределения урана. На практике для ТБФ добавление высаливателей не применяют. Их роль с успехом выполняет азотная кислота. ТБФ предварительно насыщают азотной кислотой. Последняя экстрагируется с образованием сольвата HNO₃·ТБФ по реакции



Присутствующие в водном растворе примеси SO₄²⁻, PO₄³⁻, VO₃⁻, F⁻, Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Al³⁺, Fe³⁺ могут изменять коэффициент распределения урана. Однако приближение к насыщению по урану, как правило, уменьшает переход примесей в органическую фазу, так как уранилнитрат вытесняет их обратно в водную фазу, например, по реакции



Таким образом, экстрагирование урана ТБФ высокоселективно, что подтверждают следующие значения коэффициентов распределения урана и примесей:

Элемент	D
Уран (VI)	3,3 (10% - ный ТБФ в керосине)
Железо (III)	0,0003
Алюминий	0,0000

Кальций	0,0005
Фосфат-ион	0,0000
Сульфат-ион	0,0065
РЗЭ (III)	0,005

Общепринятая схема очистки урана с применением экстракции ТБФ представлена на рис.1.

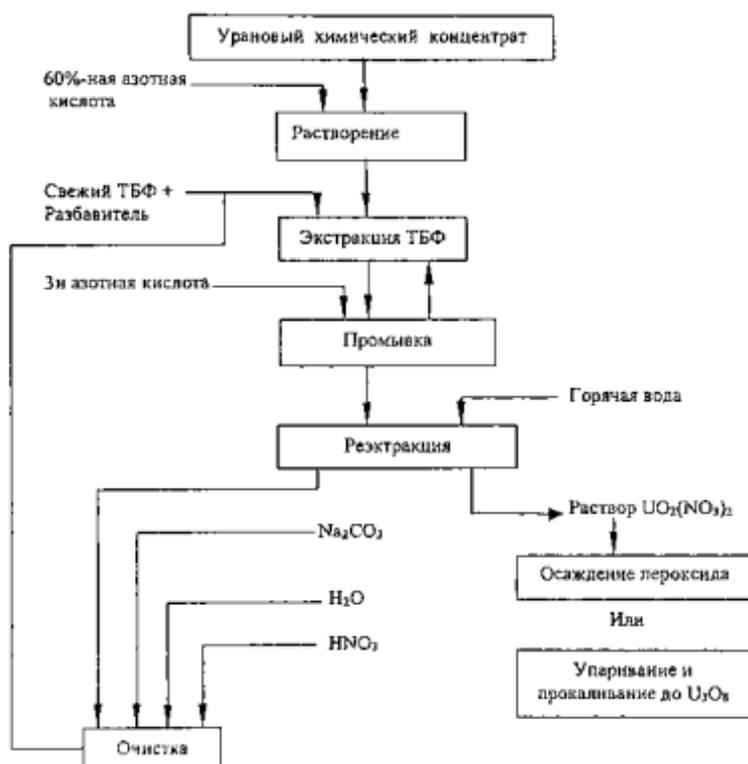


Рис.1. Общепринятая схема очистки урана с применением экстракции ТБФ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Комплект посуды и оборудование:

Делительные воронки на 150-250 мл	1 шт.
Стаканы химические на 80-150 мл	2 шт.
Колбы конические с притертой пробкой на 200 мл	3-4 шт.
Стеклянные воронки	2 шт.
Мерные колбы на 100 мл	2 шт.
Пипетки на 5 мл	1 шт.
на 10 мл	1 шт.
Мерные цилиндры на 10-25 мл	2 шт.
Фильтровальная бумага "белая лента"	
Муфельная печь	
Тигли корундовые	2 шт.

Исходные растворы и реактивы:

Трибутилфосфат
Керосин или четыреххлористый углерод
Азотная кислота, конц.
Азотная кислота, 3М
Карбонат натрия, 2%-ный раствор
Хлорид аммония, 2%-ный раствор
Аммиачный буфер (60 г хлорида аммония в 200 мл воды, 570 мл конц. аммиака и разбавить до 1 л)
Раствор трилона Б, 0.1М

Методика проведения эксперимента

1 стадия - концентрирование урансодержащего объекта

Твердые урансодержащие остатки растворить в минимальном количестве концентрированной азотной кислоты при нагревании. Нерастворяющуюся часть отделить от раствора через стеклянный фильтр Шотта №4 и отбросить. К раствору добавить около 5 мл раствора трилона Б, а затем постепенно приливать раствор аммиачного буфера до прекращения выпадения осадка диураната аммония. Дают осадку немного отстояться и фильтруют.

2 стадия - экстракция уранилнитрата трибутилфосфатом

Приготовление ТБФ. 30 мл ТБФ предварительно промывают 2%-ным раствором соды, затем водой. После этого ТБФ насыщают концентрированной азотной кислотой, для чего встряхивают равные объемы ТБФ и азотной кислоты. После расплаивания фаз нижний слой (водный) отделивают, а к органической фазе добавляют новую порцию азотной кислоты. Операцию насыщения повторяют трижды.

Приготовление исходного раствора. Около 12 г твердого остатка, обогащенного диуранатом аммония в первой стадии, растворяют в концентрированной азотной кислоте (около 45 мл).

Экстракция. Водную фазу помещают в делительную воронку на 200-250 мл и добавляют туда 45 мл раствора ТБФ в разбавителе (на 1 объем насыщенного азотной кислотой ТБФ 2 объема керосина или четыреххлористого углерода). Смесь встряхивают в течение 20 минут, а затем для расслаивания оставляют на 15 минут воронку со смесью закрепленной в штативе. В делительной воронке образуются два слоя: верхний - органический, нижний - водный. Осторожно отделяют нижний водный слой в заранее приготовленную коническую колбу на 100 мл с притертой пробкой. После отделения водной фазы переносят в другую коническую колбу раствор в органическом растворителе. Затем к водной фазе добавляют новую порцию ТБФ и повторяют экстракцию.

Промывка экстракта. Полученный экстракт помещают в делительную воронку и добавляют туда 20 мл 3М раствора азотной кислоты. Смесь встряхивают в течение 5 минут, затем оставляют на 20 минут для расслаивания. Отделяют водный слой. В делительную воронку с находящимся там органическим слоем вновь добавляют 20 мл 3М раствора азотной кислоты и операцию промывания повторяют еще раз. Промывные воды объединяют с основной водной фазой - рафинатом.

Резэкстракция. Органическую фазу обрабатывают 40 мл воды. Эту операцию повторяют 3-4 раза. Все порции резэкстракта объединяют.

3 стадия - определение степени извлечения урана (VI)

Анализ содержания урана (VI) в резэкстракте. Резэкстракт переносят в мерную колбу на 100 мл. Для анализа берут 2 параллельные пробы по 5 мл.

Аликвотную часть помещают в стакан на 100 мл, добавляют 15 мл воды и кипятят 1-2 минуты для удаления CO_2 . К раствору приливают 3-5 мл 0,1М раствора трилона Б, затем при перемешивании к горячему раствору по каплям постепенно добавляют раствор аммиачного буфера до отчетливого запаха аммиака, нагревают до кипения и кипятят в течение 3 минут для перевода осадка в легкофильтрующуюся крупнозернистую форму. После окончания кипячения прибавляют еще 3-5 мл осадителя, обмывают стенки стакана водой и ставят для охлаждения до комнатной температуры. Осадок диураната аммония отделяют от раствора фильтрованием через бумажный фильтр "белая лента" и промывают 2%-ным раствором хлорида аммония. Фильтр с осадком высушивают в предварительно доведенном до постоянной массы корундовом тигле в сушильном шкафу, после чего озолют и прокаливают в муфельной печи при температуре около 900°C. Взвешивают в виде U_3O_8 . Рассчитывают процентное содержание урана(VI) в растворе.

Анализ содержания урана (VI) в рафинате. Рафинат переносят в мерную колбу на 100 мл. Для анализа берут 2 параллельные пробы по 15 мл. Содержание урана (VI) определяют осаждением в виде диураната аммония по методике, описанной выше.

Работа 2

СИНТЕЗ ГИДРОКСИДА УРАНИЛА $UO_2(OH)_2 \cdot nH_2O$ ($n=0-1$)

Высокая химическая активность урана, разнообразие валентных форм и склонность к комплексообразованию обуславливают существование самых разнообразных химических соединений урана. Самое устойчивое состояние урана в водных растворах – состояние U(VI), при этом стабилизация высокого положительного заряда происходит вследствие образования иона уранила UO_2^{2+} . Исходным веществом для получения солей уранила, а также его многочисленных комплексных соединений служит гидроксид уранила $UO_3 \cdot nH_2O$.

Известно большое число методов синтеза $UO_3 \cdot nH_2O$. В лабораторной практике наиболее часто используется трехстадийный путь получения, включающий:

- I - осаждение пероксида уранила $UO_4 \cdot 2H_2O$;
- II - прокаливание пероксида до оксида урана (VI);
- III - гидратацию оксида до гидроксида уранила $UO_3 \cdot nH_2O$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Комплект посуды и оборудование:

- Химический стакан на 500-1000 мл
- Химический стакан на 50-200 мл
- Стеклянная палочка
- Стеклянный фильтр Шотта №4
- Цилиндр мерный на 50 мл
- Предметное стекло
- Тигель корундовый
- Ступка фарфоровая с пестиком
- Бумага универсальная индикаторная
- Печь тигельная (до 400°C)

Используемые растворы:

- 30%-ный раствор перекиси водорода
- Раствор аммиака (1:1)
- Азотная кислота
- Сернокислый раствор дифениламина – реактив на обнаружение нитрат-иона

I - СИНТЕЗ ПЕРОКСИДА УРАНИЛА

Пероксид получают действием перекиси водорода на соль уранила в растворе. Следует обратить внимание на существенные особенности осаждения пероксида, так как процесс довольно тонкий, деликатный и капризный.

1) реакция осаждения пероксида уранила протекает по уравнению



следовательно, необходимы избыток перекиси водорода и нейтрализация образующейся азотной кислоты аммиаком;

2) перекись водорода довольно быстро разлагается с течением времени;

3) следует стремиться получить относительно хорошо фильтрующийся осадок, чего обычно достигают очень медленным приливанием осадителя.

Осаждению мешает присутствие в растворе ионов PO_4^{3-} , MoO_4^{2-} , F^- , VO_4^{3-} , VO^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Na^+ и органических кислот.

Методика. К прозрачному раствору нитрата уранила, подкисленному азотной кислотой, прилить 3 мл 30%-ного раствора перекиси водорода и довести с помощью аммиака (1:1) pH раствора до 3-4. Раствор нагреть, по каплям добавить 20-30 мл 30%-ного раствора H_2O_2 и оставить на сутки. Проверив полноту осаждения, бледно-желтый осадок пероксида уранила фильтруют через стеклянный фильтр Шотта №4, отмывают горячей водой до отрицательной реакции на присутствие нитрат-иона и высушивают на воздухе или в сушильном шкафу.

II СИНТЕЗ ОКСИДА УРАНА (VI)

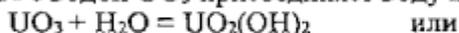
UO_3 получают при термическом разложении пероксида уранила по реакции



Методика. 5-10 г хорошо растертого высушенного пероксида уранила помещают в открытом корундовом тигле в предварительно нагретую до 350°C тигельную печь и выдерживают при этой температуре. Через 2 часа тигель с веществом извлекают, охлаждают в эксикаторе до комнатной температуры и вещество тщательно перетирают. Затем выдерживают еще 1,5 часа при той же температуре (350°C) и 0,5 часа при температуре 400°C . Полученный UO_3 представляет собой кирпично-красный гигроскопичный порошок.

III - СИНТЕЗ ГИДРОКСИДА УРАНИЛА

При контакте с водой UO_3 присоединяет воду по реакции



Методика. Синтезированный кирпично-красный UO_3 поместить в стакан объемом 50-200 мл, залить дистиллированной водой и оставить на сутки при комнатной температуре. Образовавшийся гидроксид уранила $\text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ярко-желтого цвета отфильтровать через стеклянный фильтр Шотта №4 и высушить на воздухе. Сухой продукт поместить в бюкс с крышкой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Громов Б.В. Введение в химическую технологию урана. М., 1978.
2. Руководство по неорганическому синтезу: В 6 т. / Под ред. Г.Брауэра. М., 1985, Т. 4.
3. Аналитическая химия урана / Под ред. А.П. Виноградова. М., 1962.

Работа 1

ПОСТРОЕНИЕ ДИАГРАММЫ РАСТВОРИМОСТИ ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ

Теоретические основы

Целью данной работы является построение тройной системы, состоящей из воды и двух солей с общим ионом (АХ, ВХ), методом изотермической растворимости.

Для изображения таких изотерм растворимости чаще всего применяют треугольные диаграммы Гиббса-Розебома. Вершины треугольника отвечают составу чистых компонентов (в нашем случае H_2O , АХ, ВХ), а стороны — составу двойных систем H_2O -АХ, H_2O -ВХ, АХ-ВХ. Точка внутри треугольника отвечает составу тройной системы.

Рассмотрим основные типы изотерм растворимости тройных систем, образованных двумя солями с общим ионом в водой, и метод построения диаграммы.

Первый случай. Соли не образуют соединения ни друг с другом, ни с водой. Изотерма растворимости изображена на рис.2а. Точка *c* на стороне H_2O -АХ указывает на растворимость соли АХ в чистой воде при выбранной температуре, точка *d* — то же для соли ВХ, ветвь *сЕ* — кривая растворимости соли ВХ в насыщенных растворах соли АХ, ветвь *dЕ* — кривая растворимости соли АХ в насыщенных растворах соли ВХ, точка *Е* отвечает раствору, насыщенному обеими солями. Поле H_2O -*сEd* отвечает области ненасыщенных растворов; поле *с-Е-АХ* — области смеси растворов, насыщенного солью АХ, с этой же солью в твердом состоянии; поле *d-Е-ВХ* — области смеси растворов, насыщенного солью ВХ, с той же солью в твердом состоянии; треугольник *Е-АХ-ВХ* — области смесей твердых солей АХ и ВХ с раствором, насыщенным обеими солями. Так, система, изображаемая точкой *h*, состоит из смеси насыщенного раствора с фигуративной точкой *g* и твердой соли АХ; равным образом система, изображаемая точкой *l*, состоит из насыщенного раствора с фигуративной точкой *k* и твердой соли ВХ. Количество твердой соли в растворе в этих двух случаях может быть вычислено по правилу рычага. Система, изображаемая точкой *f*, представляет собой смесь раствора, насыщенного обеими солями (фигуративная точка *Е*), с солями в твердом состоянии.

Построение диаграммы растворимости осуществляют следующим образом. Создают при данной температуре насыщенный раствор соли АХ с избытком соли на дне, определяют ее растворимость и откладывают полученное значение на стороне H_2O -АХ тре-

угольника Гиббса-Розебома. Сохраняя температуру постоянной, прибавляют к полученному раствору соль ВХ небольшими порциями. Каждая порция соли ВХ будет растворяться, но при этом вследствие влияния на растворимость соли добавления общего иона (каким является анион Х), концентрация соли АХ будет изменяться. Полученные значения концентраций наносят на треугольную диаграмму. Точки соединяют плавной кривой и получают ветвь кривой растворимости соли ВХ в насыщенных растворах АХ. Эта кривая кончается в точке Е, отвечающей раствору, насыщенному обеими солями. Положение точки Е определяют по концентрации того раствора, состав которого при дальнейшем внесении очередной порции соли ВХ не изменяется.

Чтобы построить ветвь кривой dE, отвечающей растворимости соли АХ в насыщенных растворах ВХ, поступают таким же образом, но исходят из насыщенного раствора ВХ и вносят в него небольшими порциями соль АХ; при этом приходим к той же точке Е. Точка Е, отвечающая раствору, насыщенному обеими солями, называется э в т о н и к о й, а сам раствор - э т о н и ч е с к и м. В эвтонике находятся в равновесии четыре фазы (включая пар). Так как температура задана, то система условно невариантна $C = K + 1 - \Phi = 3 + 1 - 4 = 0$. Обычно влияние одной соли на растворимость другой с общим ионом сводится к понижению растворимости. Однако в редких случаях присутствие второй соли с общим ионом не понижает, а повышает растворимость первой.

Второй случай. Одна из солей образует кристаллогидрат. Если соль ВХ образует кристаллогидрат $VX \cdot nH_2O$, устойчивый при соприкосновении с растворами всех возможных при данной температуре концентраций, то вид диаграммы изменится сравнительно мало: на диаграмме Гиббса-Розебома этому гидрату отвечает точка, лежащая не на вершине треугольника, а на стороне H_2O -ВХ (рис. 26).

Третий случай. Образование двойной соли. Когда в системе образуется двойная соль, то могут представиться два варианта: двойная соль не разлагается водой (конгруэнтно растворима) и двойная соль разлагается водой (инконгруэнтно растворима). На рис. 2в изображена диаграмма для случая образования конгруэнтно растворимой безводной соли AVX_2 , а на рис. 2г - для случая образования кристаллогидрата конгруэнтно растворимой двойной соли $AVX_2 \cdot nH_2O$. Проведем на этих диаграммах прямые $H_2O - AVX_2$ и $H_2O - AVX_2 \cdot nH_2O$, которые проходят через начало координат и характеризуются отношением координат для любой точки, равным отношению количества молей простых солей в одном моле двойной; эту прямую называют лучом двойной соли.

Характерной особенностью диаграмм с образованием конгруэнтно растворимой двойной соли является то, что луч двойной соли пересекает ветвь ее растворимости и разделяет исходную (первичную) диаграмму АХ-ВХ- H_2O на вторичные диаграммы: АХ- AVX_2 - H_2O и ВХ- AVX_2 - H_2O . Каждая из вторичных диаграмм аналогична диаграмме с кристаллизаци-

ей простых солей: в них имеется по две ветви растворимости (vE_1 и E_1D в первой, DE_2 и $сE_2$ – во второй) и по эвтонике (E_1 и E_2).

Характерной особенностью диаграмм с образованием инконгруэнтно растворяющейся двойной соли (рис. 2д) является то, что луч двойной соли не пересекает ветви кривой растворимости двойной соли, и диаграмму первичной системы нельзя разбить на две вторичные диаграммы. На диаграмме имеется одна точка перехода Р и одна эвтоника Е.

Четвертый случай. Образование твердых растворов. Если в системе имеет место образование непрерывного ряда твердых растворов, то изотерма растворимости состоит лишь из одной ветви (рис. 2е). Лучи Скрейнемакерса в этом случае не пересекаются в одной точке, а точки пересечения их со стороной треугольника, противоположной вершине H_2O , указывают состав твердых растворов. Если твердые растворы образованы гидратами солей, то состав выделяющихся твердых растворов дается точками пересечения лучей Скрейнемакерса с прямой, соединяющей фигуративные точки гидратов. Если в ряду твердых растворов имеется разрыв, т.е. если в системе образуются два или несколько рядов твердых растворов, то каждому ряду отвечает своя ветвь изотермы растворимости. Эти ветви пересекаются в неинвариантных точках, в которых находятся в равновесии соответствующие предельные твердые растворы с жидкими растворами.

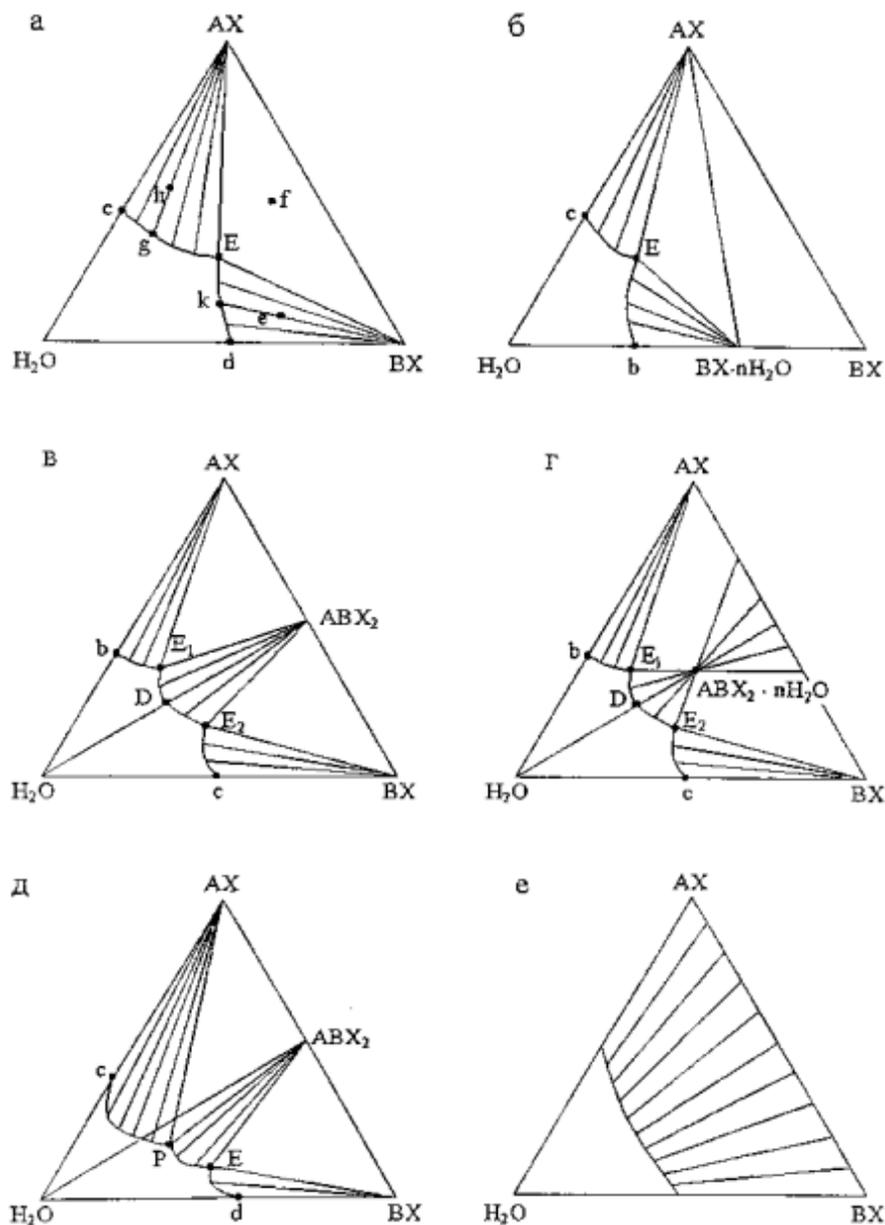


Рис.2. Изотермы растворимости AX BX H₂O

ПОСТРОЕНИЕ ДИАГРАММЫ РАСТВОРИМОСТИ
 $MgCl_2 - NH_4Cl - H_2O$ при $25^\circ C$

Оборудование и посуда:

Термостат водяной	
Сосуд для определения растворимости	
Моторчик типа МШ	
Бюкс с крышкой объемом 5 мл	2 шт.
Колба мерная объемом 100 мл	2 шт.
Коническая колба объемом 250 мл	2 шт.
Пипетка объемом 25 мл	1 шт.
Пипетка объемом 10 мл	2 шт.
Мерный цилиндр объемом 25 мл	1 шт.

Используемые реактивы:

$MgCl_2 \cdot 6H_2O$
 NH_4Cl
 Комплексон Ш, 0.05н
 Аммиачная буферная смесь
 Эриохром черный Т
 Азотная кислота, 6н
 Нитрат серебра, 0.1М
 Железо-аммонийные квасцы, насыщенный раствор
 Роданид калия, 0.1М

а) Определение взаимной растворимости солей в воде

Для определения растворимости твердых веществ в жидкости служит прибор, изображенный на рис.3. Он состоит из сосуда и стеклянной мешалки с затвором. Мешалка присоединяется к мотору, приводящему ее в движение. Прибор для определения растворимости помещается в термостат. Термостаты служат для поддержания постоянной температуры с возможно большей точностью и могут иметь различную конструкцию. Простейшим термостатом является большой металлический бак, покрытый с внешней стороны материалом, плохо проводящим тепло. Внутри бака монтируется мешалка, приводимая в движение мотором, нагреватель, термостатный термометр и терморегулятор. В качестве термостатирующей жидкости применяют дистиллированную воду. В сосуд для определения растворимости вносят смесь солей $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ и NH_4Cl в соотношении, указанном в табл.2, и наливают около 3 мл дистиллированной воды.

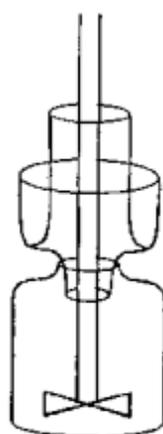


Рис.3. Сосуд для определения растворимости

Таблица 2

Соотношения количеств смешиваемых исходных солей для определения взаимной растворимости

№ п/п	Исходное мольное соотношение $MgCl_2 \cdot 6H_2O : NH_4Cl$	Количество $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (г)	№ п/п	Исходное мольное соотношение $MgCl_2 \cdot 6H_2O : NH_4Cl$	Количество $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (г)
1	1:0	5	6	1:2	2
2	20:1	4	7	1:5	1,5
3	10:1	4	8	1:10	1
4	5:1	4	9	1:20	0,5
5	1:1	4	10	0:1	

Сосуд помещают в термостат, отрегулированный на $25^{\circ}C$, и включают механическую мешалку, обеспечивающую тщательное перемешивание смеси в сосуде. Через промежуток времени, соответствующий установлению равновесия в системе, производится отбор проб раствора и донной фазы ("остатка") для анализа. Для определения времени установ-

ления равновесия производят анализ проб раствора, отбираемых повторно через некоторые промежутки времени, до получения результатов, указывающих на постоянство концентраций солей в растворе. Первую пробу раствора отбирают через 5 часов после начала перемешивания. Раствор анализируют на содержание ионов магния. Спустя еще один час отбирают вторую пробу раствора и анализируют его на содержание ионов магния и т.д.

Отбор проб производится следующим образом. Выключают перемешивание, вынимают мешалку из сосуда, и, закрыв сосуд пробкой, оставляют раствор отстаиваться при температуре термостата (25°C). Спустя 20 минут, отбирают две пробы жидкой фазы специальной разъемной пипеткой в предварительно взвешенные бюксы. В нижнюю часть разъемной пипетки предварительно вкладывают стеклянную вату. Путем взвешивания бюкса с раствором определяют вес раствора.

Проба донной фазы отбирается специальной ложечкой, кристаллы отжимаются фильтровальной бумагой. Часть пробы помещают в заранее взвешенный бюкс и используют для проведения анализа. Другую часть донной фазы используют для съемки рентгенограммы.

Раствор и донную фазу анализируют на содержание ионов магния и хлорид-ионов.

Определение магния

Содержание магния определяют комплексонометрическим методом. Пробу раствора количественно переносят в мерную колбу (объем 100 мл) и доводят до метки дистиллированной водой. Отбирают в коническую колбу (объемом 250 мл) аликвотную часть 10 мл, вводят 25 мл аммиачной буферной смеси, индикатор эриохром черный Т и титруют комплексомом Ш (0.05 н) до изменения окраски из винно-красной в фиолетовую. Содержание магния (в %) определяют по формуле:

$$g = \frac{24,305 \cdot V_{\text{тр}} \cdot N_{\text{тр}} \cdot V_{\text{к}}}{20 \cdot a \cdot V_{\text{а}}},$$

где $N_{\text{тр}}$ - нормальность раствора комплексона Ш,

$V_{\text{тр}}$ - объем раствора комплексона Ш, затраченный на титрование,

$V_{\text{к}}$ - общий объем раствора (100 мл),

$V_{\text{а}}$ - объем аликвотной части раствора (10 мл),

a - навеска анализируемого вещества.

Определение хлорид-иона

К 25 мл анализируемого раствора (0.01M) прибавляют 5 мл 6 н. азотной кислоты, избыток титрованного раствора нитрата серебра

(0.1M), 3 мл нитробензола и 1 мл раствора железо-аммонийных квасцов. Раствор энергично перемешивают для коагуляции осадка, и избыток серебра оттитровывают 0.1 M раствором роданида калия до появления розовой окраски, не исчезающей в течение 1 минуты. Содержание хлорид-иона (в %) определяют по формуле:

$$g = 35,5 \cdot \frac{(N_{Ag} \cdot V_{Ag} - N_{SCN} \cdot V_{SCN}) \cdot V_K}{10 \cdot a \cdot V_s}$$

На основании полученных результатов анализа проводят расчет концентрации солей $MgCl_2$ и NH_4Cl в растворе и донной фазе и записывают в таблицу 3.

Таблица 3

Растворимость в системе $MgCl_2 - NH_4Cl - H_2O$ при $25^\circ C$

№ п/п	Раствор, масс. %		Донная фаза, масс. %		Состав твердой фазы
	$MgCl_2$	NH_4Cl	$MgCl_2$	NH_4Cl	

б) Определение состава твердой фазы

Наиболее часто определяют состав твердой фазы методом остатков Скрейнемакерса, основанным на применении известного правила соединительной прямой: при смешивании двух тройных смесей (систем) получается третья, фигуративная точка которой лежит на прямой, соединяющей фигуративные точки исходных систем. Таким образом, если имеется насыщенный раствор, находящийся в равновесии с одной и той же твердой фазой, то определяют состав этого раствора и донной фазы, отжатой по возможности от раствора (называемой "остатком"), и наносят отвечающие им составы на диаграмму. Фигуративная точка, отвечающая составу твердой фазы, будет лежать на прямой, соединяющей две полученные экспериментально фигуративные точки: насыщенного раствора и "остатка". Эта прямая называется лучом Скрейнемакерса. Сделав такое построение с двумя растворами, находящимися в равновесии с одной и той же фазой, получаем фигуративную точку твердой фазы как точку пересечения указанных прямых. Так, например, на рис.2в x и y - фигуративные точки растворов, x' и y' - фигуративные точки "остатков", точка z - пересечение прямых xx' и yy' - дает состав твердой фазы. При использовании этого метода стараются взять "остаток" таким образом, чтобы в нем содержалось как можно меньше раствора.

Для контроля состава твердых фаз следует провести рентгенофазовый анализ всех донных фаз.

в) Построение диаграммы $MgCl_2 - NH_4Cl - H_2O$

На треугольник наносят полученные экспериментально и занесенные в таблицу 2 составы растворов и "остатков", затем проводят лучи Скрейнемакерса. Рассчитывают состав образующихся в системе твердых фаз (этим составам отвечают точки пересечения лучей Скрейнемакерса). Проводят корреляцию полученных данных о составе твердых фаз методом Скрейнемакерса и методом рентгенофазового анализа. Делают вывод о типе построенной диаграммы растворимости, о конгруэнтном или инконгруэнтном характере растворения двойной соли.

Работа 2

ДЕРИВАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ

Теоретические основы

Наиболее общим методом изучения процессов термического разложения является термический анализ. При осуществлении термического анализа широкое развитие получил метод построения кривых нагревания и охлаждения. Для получения этих кривых используют обычную и дифференциальную запись.

При *обычной записи* исследуемый образец подвергается постепенному нагреванию с регистрацией температуры через одинаковые промежутки времени. Если при нагреве вещества не происходит превращений, сопровождающихся тепловыми эффектами, то на термограмме получается плавная наклонная кривая (рис. 4а). В случае возникновения эндотермического процесса тепло, подводимое к веществу, поглощается им, и кривая отклоняется к оси абсцисс (рис. 4б). В случае экзотермических реакций происходит суммирование тепла, подводимого извне и выделяемого самим веществом. При этом на термограмме наблюдается увеличение угла наклона кривой (рис. 4в). Универсальным прибором для измерения температур в интервале от -200 до $1600^\circ C$ является термopара с гальванометром.

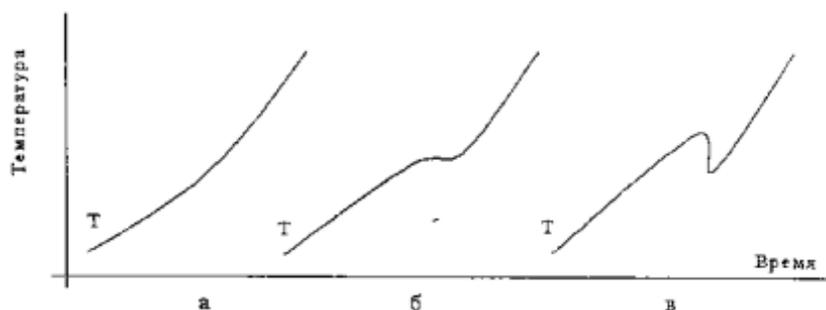


Рис. 4. Формы кривых простой записи

Простая термопара (рис. 5а) изготавливается из двух разнородных проволок, два конца которых спаяны друг с другом (так называемый горячий спай), а два других конца с медными проводниками, присоединяемыми к гальванометру или другому измерительному прибору. При нагревании горячего спая термопары в ней возникает термоэлектродвижущая сила, и стрелка гальванометра отклоняется. Метод регистрации тепловых эффектов в координатах “температура — время” (простая запись) недостаточно чувствителен. Незначительные тепловые эффекты часто не могут быть даже обнаружены на кривых простой записи.

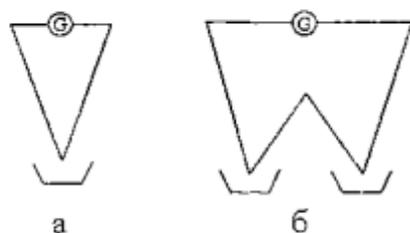


Рис. 5. Схемы: а) простой термопары; б) дифференциальной термопары

Дифференциальная запись регистрирует разность температур (Δt время) между изучаемым веществом и индифферентным, не испытывающим в исследуемом интервале температур никаких термических превращений. Это эталонное вещество также помещается в печь одновременно с образцом и в одинаковых условиях. Дифференциальная запись осуществляется с помощью дифференциальной термопары (рис. 5б). Дифферен-

циальная термопара состоит из двух совершенно одинаковых термопар, подключенных навстречу друг другу. Возникающие термотоки направлены навстречу друг другу и при их равенстве взаимно компенсируются. Если при нагревании образец и эталон не испытывают превращений, то стрелка гальванометра не будет отклоняться; и на термограмме будет прописываться прямая линия, параллельная оси времени. Если при нагревании образец испытывает эндо- или экзо-превращения, то возникающие термотоки не компенсируют друг друга, и стрелка гальванометра отклоняется, а на термограмме кривая резко отклонится в сторону оси абсцисс или от нее (рис. 6а). Дифференциальную запись всегда комбинируют с простой и получают одновременно две записи: простую (T) для определения температур тех или иных эффектов, и дифференциальную ($ДТА$) для обнаружения даже самых незначительных термоэффектов (рис. 6б). В качестве эталона желательно использовать вещество, близкое по теплопроводности и теплоемкости исследуемому образцу. Часто в качестве эталона берут прокаленные Al_2O_3 или MgO .

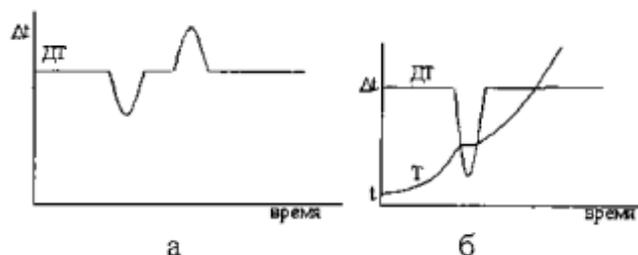


Рис. 6. Формы кривых: а) дифференциальной записи; б) комбинации простой и дифференциальной записи

Термограммы получают с помощью пирометра Курнакова или термографических установок типа пирометра Курнакова. В настоящее время широкое распространение получило дериватографическое изучение процессов термического разложения. Дериватограф, кроме основных элементов пирометра Курнакова (термопары, зеркальные гальванометры, фоторегистрирующая камера и осветители, печь с программным управлением для обеспечения равномерного нагрева и регулировки скорости нагрева), имеет весы непрерывного взвешивания. На дериватограмме одновременно записываются четыре кривые. Кроме простой (T) и дифференциальной ($ДТА$) температурных кривых, фиксируются еще две, связанные с изменением массы образца. Это кривая TG , описывающая изменение массы образца а процессе его термического разложения, и кривая DTG , характеризующая скорость изменения массы в различные моменты протекания реакции.

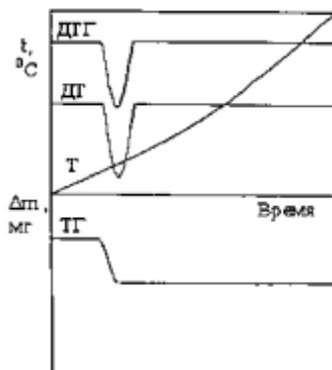


Рис.7. Общий вид дериватограммы

На рис.7 приведен общий вид дериватограммы образца, нагревание которого сопровождается потерей массы. Качественная и количественная оценка дериватограммы производится на основании совместного рассмотрения всех четырех кривых (Т, ДТА, ТГ и ДТГ).

Дифференциальный термический анализ можно использовать для оценки теплот фазовых превращений. Отношения площадей отклонения дифференциальной кривой (пиков) пропорциональны отношениям теплот эффектов, что выражается формулой

$$\frac{\Delta H_1}{\Delta H_2} = k \cdot \frac{S_1}{S_2},$$

где индекс 1 соответствует веществу, испытывающему превращение при более высокой температуре. Коэффициент пропорциональности k связан с теплопроводностью образцов и зависит от разности температур протекания первого и второго превращения (Δt). Эта зависимость найдена эмпирически и дается уравнением

$$k = 1 + 0.00058 \cdot \Delta t.$$

Для повышения точности определения тепловых эффектов термографическим методом следует снимать термограммы (или дериватограммы) при возможно более одинаковых условиях: для близких масс веществ, при одинаковой чувствительности записи кривых Т и ДТА, при равной скорости нагрева, в одних и тех же тиглях. Скорость нагрева должна быть невысокой. Ниже приводятся значения энтальпий превращения для некоторых соединений, которые можно использовать в качестве эталонов.

Соединение	CaCO ₃	Ca(OH) ₂	MgCO ₃	CaSO ₄ ·2H ₂ O	CdCO ₃	Al(OH) ₃
ΔH°, ккал/моль	40,3	15,6	25,8	26,8	26,5	17,6

При измерении площадей пиков, отвечающих отклонениям дифференциальной записи от своего направления, установившегося в отсутствие эффекта, следует учитывать правила ограничения площадей. Если дифференциальная кривая после эффекта является прямым продолжением записи, проведенной до этого эффекта, то площадь ограничивают прямой, соединяющей начало и конец отклонения дифференциальной записи (рис. 8а). Если дифференциальная запись после эффекта не является прямым продолжением кривой после него (рис. 8б), то в максимуме отклонения дифференциальной кривой, соответствующем окончанию процесса, восстанавливают перпендикуляр к оси времени и продолжают прямую установившегося после реакции направления дифференциальной записи (от точки *z*) до пересечения с перпендикуляром (точка *y*); точка пересечения *y* соединяется прямой с началом отклонения дифференциальной кривой (точка *x*), которое, в свою очередь, определяется моментом отклонения записи от прямой установившегося направления.



Рис.8. Схема ограничения площадей пиков на термограммах

Измерение площадей на термограммах можно проводить различными методами. Наиболее удобным и быстрым является измерение площади с помощью планиметра. Можно сопоставлять величины площадей, если вырезать исследуемые пики по контуру после переведения на кальку и взвесить полученные вырезки на аналитических весах. Можно воспользоваться приемом Сементовского, применяя разлинованную прозрачную палетку, накладываемую на термограмму. Суммируя при этом длины отрезков палетки, укладываемых внутри контура пика, и умножая полученную величину на расстояние между линиями, получают значение площади пика с достаточной точностью. Последний способ удобен при измерении площадей пиков на дериватограмме, так как поле дериватограммы уже разлиновано.

Задача 1.

Рассчитать по дериватограмме гидратный состав оксида урана (VI), учитывая, что конечным продуктом разложения является U_3O_8 .

Пример задачи 2.

Предложить схему разложения $UO_2CrO_4 \cdot 5,5H_2O$, учитывая, что конечным продуктом разложения могут быть $UCrO_{4,5}$, или $UCrO_4$, или U_3O_8 и Cr_2O_3 . По потере массы на различных стадиях установить последовательность удаления воды.

Задача 3.

Оценить тепловой эффект превращения (дегидратации, разложения и др.) предложенного соединения термографическим методом.

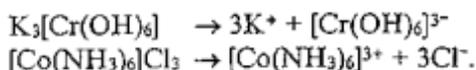
ЛИТЕРАТУРА

1. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Н. Основы физико-химического анализа. М., 1976.
2. Пршибил Р. Комплексы в химическом анализе. М., 1960.
3. Шарло Г. Методы аналитической химии. М.-Л., 1965.
4. Берг Я.Г. Введение в термографию. М., 1969.

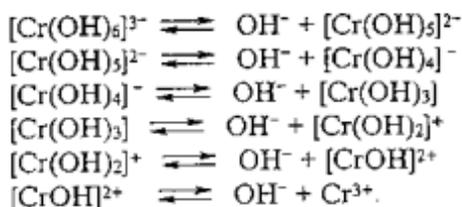
ХИМИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Комплексные соединения - соединения, включающие в свой состав сложные ионы (молекулы) и представляющие собой достаточно прочно связанные агрегаты, способные к самостоятельному существованию в растворах.

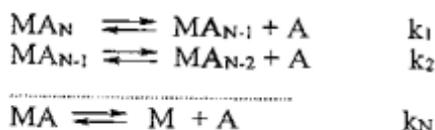
Комплексы состоят из внутренней и внешней координационной сфер. В состав внутренней координационной сферы входят связанные собой центральный атом и лиганды. Внешняя координационная сфера образована, как правило, ионами металла, водорода или кислотного остатка. Имеется существенное различие в типе связей между частицами, находящимися во внутренней и внешней координационных сферах, и связями между атомами внутри координационной сферы. Природа химической связи между частицами, находящимися во внутренней и внешней координационных сферах, аналогична связи между катионами и анионами в простых солях, т.е. преимущественно ионная. Внутри координационной сферы связь между центральным атомом и лигандом является ковалентной с различной долей полярности в зависимости от природы центрального атома и лиганда. Поэтому комплексные соединения, содержащие внешнесферные ионы, в разбавленных растворах ведут себя как сильные электролиты, т.е. полностью диссоциируют на внешнесферные и комплексные ионы:



Комплексные частицы достаточно устойчивы и диссоциируют обратимо и ступенчато как слабые электролиты, например:



Константы равновесия, характеризующие диссоциацию комплексных частиц, называются константами нестойкости комплексов. Они представляют собой отношение произведений активностей продуктов диссоциации к активности исходных (недиссоциированных частиц). Так, для раствора, в котором существуют равновесия:



(для простоты здесь и далее заряды частиц не указаны),

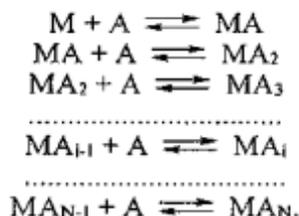
$$k_1 = \frac{\{\text{MA}_{N-1}\} \cdot \{\text{A}\}}{\{\text{MA}_N\}}, \quad k_2 = \frac{\{\text{MA}_{N-2}\} \cdot \{\text{A}\}}{\{\text{MA}_{N-1}\}}, \quad k_N = \frac{\{\text{M}\} \cdot \{\text{A}\}}{\{\text{MA}\}},$$

где выражения в фигурных скобках означают активности соответствующих форм.

Чем меньше значение константы нестойкости, тем более устойчив комплекс. Для типичных комплексов, которые сохраняются в растворах, $K_{\text{нестойкости}} < 1$. Концентрация свободного центрального атома по сравнению с комплексными частицами заметна только в разбавленных растворах.

*Количественная оценка процесса комплексообразования
с помощью констант образования комплексов*

Комплексообразование в растворах носит ступенчатый характер, что означает наличие равновесных процессов:



Ступенчатое комплексообразование во многих системах подтвердилось препаративным путём: все ожидаемые продукты удалось выделить в виде солей. Идентификация различных комплексных форм может быть проведена с помощью современных физических методов: ЯМР, ЭПР и др.

Количественно с позиции термодинамики образование комплексных соединений в растворе описывается с помощью констант образования (констант устойчивости). Они обратны константам нестойкости. Различают два вида констант образования: общие и ступенчатые константы. Общая константа образования (β_i) характеризует обратимую реакцию образования комплексной формы MA_i из свободного центрального атома (M) и лигандов (A) и имеет вид:

$$\beta_i = \frac{\{MA_i\}}{\{M\} \cdot \{A\}^i},$$

где выражение в фигурных скобках означает активность соответствующих частиц.

Ступенчатые константы образования комплексов (α_i) определяют равновесие между комплексными формами MA_i и MA_{i-1} , т.е. равновесие на определенном этапе комплексообразования, и представляются в виде:

$$\alpha_i = \frac{\{MA_i\}}{\{MA_{i-1}\} \cdot \{A\}}.$$

Между общей и ступенчатыми константами образования существует соотношение:

$$\beta_N = \alpha_1 \cdot \alpha_2 \cdot \alpha_3 \cdots \alpha_i \cdots \alpha_N = \prod_{i=1}^{i=N} \alpha_i.$$

Константы образования широко используются в теоретической и практической химии, а также в других научных дисциплинах, в частности:

если обнаружено, что константа образования некоторого комплекса заметно больше единицы, то этот факт является убедительным доказательством его существования в растворе.

с помощью констант образования можно построить кривые распределения комплексов, которые позволяют выявлять концентрационные области преобладания интересующих комплексных форм, а также рассчитывать концентрацию различных комплексов в растворе с заданной концентрацией. Эта информация необходима для правильного понимания оптических и кинетических свойств растворов, равновесного распределения частиц между фазами и биологического поведения. Сведения о константах образования очень важны для разработки аналитических методов.

с теоретической точки зрения интерес к константам образования объясняется: а) возможностью расчета изменения энергии Гиббса в процессе комплексообразования ($\Delta G_i = -RT \ln \beta_i$); б) определением изменения энтропии процесса при использовании кроме β_i данных калориметрических измерений ($\Delta G_i = \Delta H_i - RT \ln \beta_i$); в) нахождением энтальпийных и энтропийных факторов процесса с целью оценки влияния на устойчивость комплексов размера, формы, электронной структуры центрального атома и лиганда, состава растворителя и температуры.

Характеристика равновесия в системах с комплексообразованием с помощью диаграмм распределения комплексов

Диаграммы распределения комплексов показывают зависимость степени образования комплексов от логарифма равновесной концентрации лиганда. Степень образования комплекса (α_i) есть функция, представляющая собой отношение активности данной комплексной формы к аналитической концентрации центрального атома. Степень образования комплекса определяется по формулам:

$$\alpha_0 = \frac{1}{1 + \sum_{i=1}^N \beta_i [A]^i}; \quad \alpha_1 = \frac{\beta_1 [A]}{1 + \sum_{i=1}^N \beta_i [A]^i}; \quad \alpha_i = \frac{\beta_i [A]^i}{1 + \sum_{i=1}^N \beta_i [A]^i} \quad (1)$$

Диаграммы распределения позволяют выявить концентрационные области преобладания комплексов определенного типа и содержание различных форм в заданном растворе. Для практических целей удобнее использовать кривые распределения совместно с номограммой, связывающей аналитические концентрации центрального атома и лиганда с равновесной концентрацией лиганда, а также с графиком зависимости логарифма аналитической концентрации центрального атома (T_M) от логарифма равновесной концентрации лиганда ($\lg T_A = f(\lg [A])$) при различных соотношениях аналитических концентраций лиганда и центрального атома q ($q = T_A/T_M$).

Номограммы строятся на основании уравнений материального баланса для центрального атома и лиганда с использованием предварительно найденных констант образования комплексов:

$$T_M = \sum_0^N [MA_i] = [M] \cdot \sum_0^N \beta_i [A]^i \quad (2)$$

$$T_A = [A] + i \sum_0^N i [MA_i] = [A] + [M] \cdot \sum_0^N i \beta_i [A]^i = [A] + \bar{n} \cdot T_M \quad (3)$$

В качестве примера приведена номограмма для системы $CdCl_2 - KCl - H_2O$ (рис. 9).

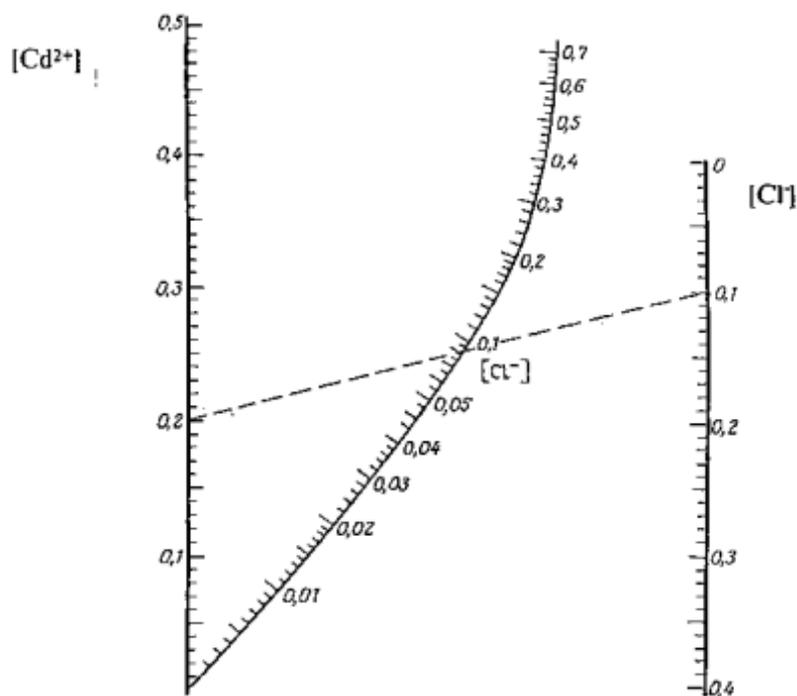


Рис.9. Номограмма, связывающая общие концентрации Cd^{2+} и Cl^- с равновесной концентрацией Cl^-

На одной оси номограммы откладывается общая концентрация центрального атома, на другой — общая концентрация лиганда. Равновесную концентрацию лиганда в заданном растворе определяют по пересечению номограммы с прямой, соединяющей точки, соответствующие общему содержанию центрального атома и лиганда. Так, на рис. 9 показано, что в растворе, содержащем 0.2 моль/л Cd^{2+} и 0.1 моль/л Cl^- , равновесная концентрация лиганда равна 0.09 моль/л.

Для построения зависимости $\lg T_M = f(\lg [A])$ используются соотношения:

$$q = T_A/T_M = [A]/T_M + \bar{n} \quad (4)$$

$$\bar{n} = \frac{\sum_{i=1}^N i \beta_i [A]^i}{\sum_{i=0}^N \beta_i [A]^i} \quad (5)$$

$$T_M = \frac{\sum_{i=0}^N \beta_i [A]^{i+1}}{\sum_{i=0}^N (q-1) \beta_i [A]^i} \quad (6)$$

В качестве примера на рисунке 10 представлены совместные графики $\bar{n} = f(\lg[A])$; $\alpha_i = f(\lg[A])$; $\lg T_M = f(\lg[A])$ при различных значениях q для системы $\text{CdCl}_2 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$.

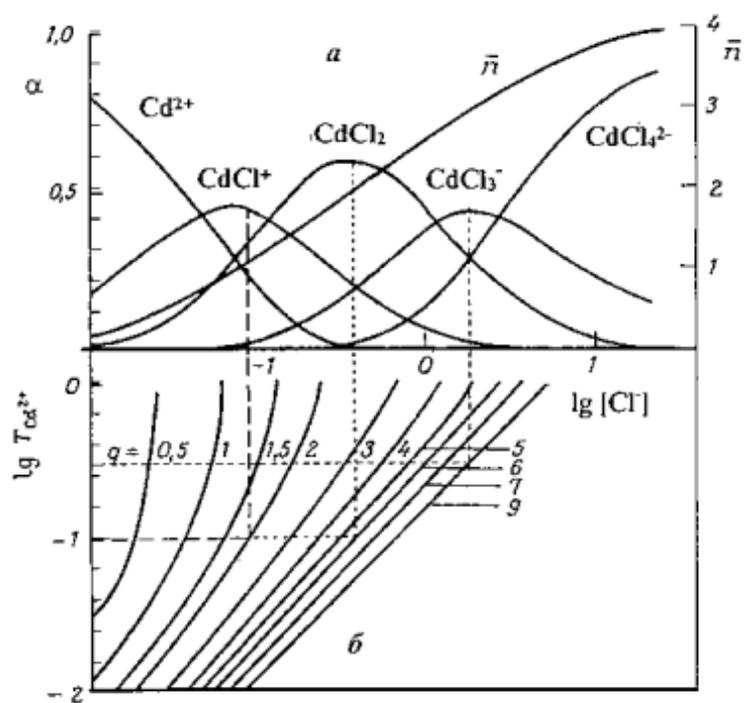


Рис.10. Диаграмма распределения комплексов $[\text{CdCl}_3]^{2-}$ в системе $\text{CdCl}_2 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$.

Рисунок 10 показывает, что с увеличением общей концентрации лиганда (хлорид-иона) происходит увеличение степени закомплексованности системы (\bar{n}) и увеличение доли высококоординированных комплексов. Приведённые графики позволяют выявить концентрационные области доминирования различных комплексов. Так, в 0.1 М растворе CdCl_2 преобладает комплекс CdCl^+ (44 мол.%), содержание CdCl_2 и Cd^{2+} составляет соответственно 31 мол.% и 23 мол.%. Чтобы приготовить раствор, содержащий максимальное количество CdCl_2 (60 мол.%), нужно к 1л 0.1М раствора CdCl_2 добавить 0.4 моль KCl ($q = 6 = T_{\text{Cl}} / T_{\text{Cd}} = \frac{2C_m(\text{p-ра CdCl}_2) + v\text{KCl}}{C_m(\text{p-ра CdCl}_2)}$; $v(\text{KCl}) = 4C_m(\text{p-ра CdCl}_2) = 4 \cdot 0.1 = 0.4$ (моль/л)).

Кроме CdCl_2 в полученном растворе будет содержаться около 20 мол.% CdCl^+ и 18 мол.% CdCl_3^- . Самой высокой концентрации (43 мол.%) комплексная форма CdCl_3^- достигнет в растворе, содержащем 0.336 моль/л CdCl_2 и 2.35 моль/л KCl ($q=9$; $T_{\text{Cl}} = 0.336$ моль/л; $v(\text{KCl}) = 7C_m(\text{p-ра CdCl}_2) = 2.35$ (моль/л)). Содержание других комплексов в данном растворе составляет: 28 мол.% CdCl_2 и 26 мол.% CdCl_4^{2-} .

Характер кривых распределения комплексов в системе $\text{CdCl}_2 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$, а именно отсутствие участков "плато", свидетельствует о неустойчивости образующихся комплексов.

Работа 1

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ ОБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ Cu^{2+} - NH_3 - H_2O

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Комплект посуды и оборудование:

pH-метр

Мерные колбы объемом 50 мл - 15 шт.

Пипетки объемом 20-25 мл - 2 шт.

Микробюретка объемом 5 мл

Бюретка объемом 25 мл

Исходные растворы:

0.1 М раствор $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

5 М раствор NH_4NO_3

2 М раствор аммиака

Методика проведения эксперимента

В мерных колбах на 50 мл из исходных растворов готовят растворы, содержащие Cu^{2+} , NH_3 и NH_4NO_3 в следующих концентрациях:

$$C_{\text{Cu}^{2+}} = 0.05 \text{ М}$$

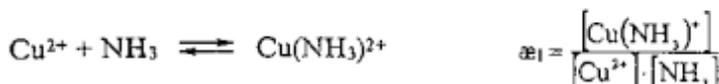
$$C_{\text{NH}_4^+} = 2 \text{ М}$$

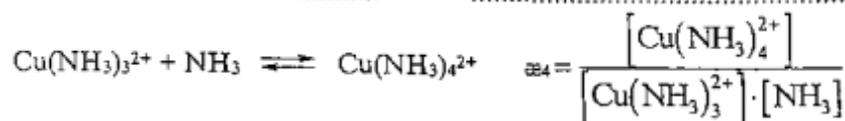
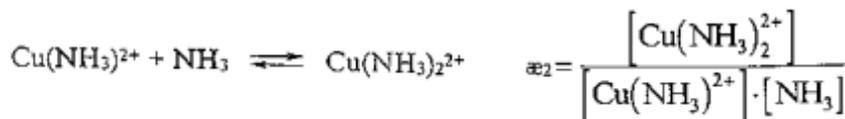
$C_{\text{NH}_3} = 0.01; 0.02; 0.03; 0.04; 0.05; 0.06; 0.07; 0.08; 0.09; 0.10; 0.12;$
 $0.14; 0.16; 0.18; 0.20 \text{ М}.$

В процессе приготовления растворов следует соблюдать порядок их смешивания: сначала в мерную колбу приливают $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, затем раствор NH_4NO_3 и только после этого приливают раствор аммиака. Доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Измеряют pH полученных растворов.

Проведение расчёта

В системе образуется четыре комплекса, характеризующихся ступенчатыми константами образования α_1 , α_2 , α_3 и α_4 :





Расчёт ведётся по методу Бьеррума.

На основании полученных значений рН вычисляют равновесную концентрацию аммиака ($[\text{NH}_3]$), в водном растворе, а затем функцию образования \bar{n} по формулам:

$$[\text{NH}_3] = \frac{7.1 \cdot 10^{-10} \cdot [\text{NH}_4^+]}{[\text{H}^+]}, \quad \bar{n} = \frac{C_{\text{NH}_3} - [\text{NH}_3]}{C_{\text{Cu}}},$$

где C_{NH_3} и C_{Cu} — общие концентрации аммиака и иона Cu^{2+} в растворе. Все полученные и рассчитанные значения заносят в таблицу.

№ п/п	C_{Cu} , М	V_{Cu} , мл	C_{NH_3} , М	V_{NH_3} , мл	$[\text{NH}_4^+]$, М	рН	$[\text{H}^+]$, М	$[\text{NH}_3]$, М	\bar{n}	$\rho[\text{NH}_3]$

Зная значения \bar{n} и $\rho[\text{NH}_3]$, строят кривую образования ($n = f(\rho[\text{NH}_3])$). В зависимости от формы полученной кривой образования выбирают один из двух методов расчёта констант образования по Бьерруму.

Получив значения констант образования, вычисляют степень образования комплексов $\alpha_0, \alpha_1, \dots, \alpha_4$ и строят графики зависимости α_i от $\lg[\text{NH}_3]$.

✓ Работа 2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ
В СИСТЕМЕ $\text{Cu}^{2+} - \text{CH}_3\text{COO}^- - \text{H}_2\text{O}$ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Комплект посуды и оборудование:

Фотоколориметр

Мерные колбы объемом 25 мл 11 шт.

Микробюретка объемом 5 мл

Бюретки объемом 25 мл 2 шт.

Исходные растворы:

1 М раствор $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

1 М раствор CH_3COONa

1 М раствор NaNO_3 .

Методика проведения эксперимента

В мерных колбах объемом 25 мл смешивают исходные растворы в соотношениях, указанных в таблице:

Состав растворов, применяемых для определения констант образования ацетатоккомплексов меди (II)

№ п/п	Концентрация, моль/л					
	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	CH_3COONa	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	CH_3COONa	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	CH_3COONa
1	0.2		0.1		0.05	
2	"	0.1	"	0.1	"	0.1
3	"	0.2	"	0.2	"	0.2
4	"	0.3	"	0.3	"	0.3
5	"	0.4	"	0.4	"	0.4
6	"	0.5	"	0.5	"	0.5
7	"	0.6	"	0.6	"	0.6
8	"	0.7	"	0.7	"	0.7
9	"	0.8	"	0.8	"	0.8
10	"		"	0.9	"	0.9
11	"		"		"	0.95

↓
Растворы доводят до метки 1 М раствором NaNO_3 , быстро перемешивают и измеряют оптическую плотность на фотоколориметре в кювете с толщиной поглощающего слоя 50.90 мм со светофильтром с областью максимального светопоглощения 500 мкм. Измерения проводят в идеально чистых кюветах и мерных колбах при быстром перемешивании

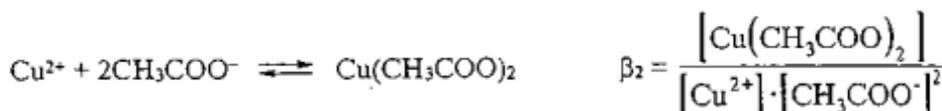
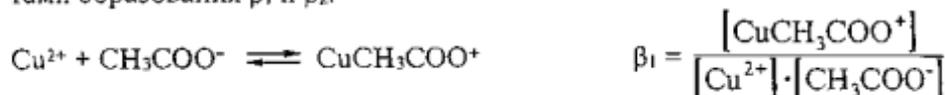
растворов и быстром измерении их плотности. Это позволит избежать ошибок при измерении вследствие возможного выпадения в осадок гидроксокомплексов.

Все измеренные и рассчитанные значения заносят в таблицу.

№	Концентрация, моль/л		D	$\bar{\epsilon}$	$\Delta \bar{\epsilon}$	f ₁	f ₂	1/[CH ₃ COO ⁻]	f ₃
	Cu(NO ₃) ₂	CH ₃ COONa							
п/п									

Проведение расчёта

В системе образуются два комплекса, характеризующихся константами образования β_1 и β_2 :



Расчёт констант образования ведут по методу Яцимирского. На основании полученных значений оптической плотности \bar{D} растворов вычисляют средние молярные коэффициенты поглощения $\bar{\epsilon}$ по формуле:

$$\bar{\epsilon} = \frac{D}{C_M \cdot l}, \quad (1)$$

где C_M суммарная концентрация ионов металла, моль/л; l толщина светопоглощающего слоя, см.

В соответствии с законом аддитивности оптической плотности имеем

$$\frac{D}{l} = \epsilon_0[\text{Cu}^{2+}] + \epsilon_1[\text{CuCH}_3\text{COO}^+] + \epsilon_2[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2], \quad (2)$$

где ϵ_0 , ϵ_1 и ϵ_2 молярные коэффициенты поглощения соответственно для $[\text{Cu}^{2+}]$, $[\text{CuCH}_3\text{COO}^+]$ и $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$; ϵ_0 определяют для раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ соответствующей концентрации.

Исходя из соотношения $C_{\text{Cu}} = [\text{Cu}^{2+}] + [\text{CuCH}_3\text{COO}^+] + [\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ и уравнений (1) и (2), получаем:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\varepsilon_0 + \varepsilon_1 \cdot \beta_1 \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-] + \varepsilon_2 \cdot \beta_2 \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]^2}{1 + \beta_1 \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-] + \beta_2 \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]^2} \quad (3)$$

При вычитании из левой и правой части уравнения (3) значение ε_0 получим

$$\Delta \bar{\varepsilon} = \bar{\varepsilon} - \varepsilon_0 = \frac{\Delta \varepsilon_1 \cdot \beta_1 \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-] + \Delta \varepsilon_2 \cdot \beta_2 \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]^2}{1 + \beta_1 \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-] + \beta_2 \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]^2}, \quad (4)$$

где $\Delta \varepsilon_1 = \varepsilon_1 - \varepsilon_0$; $\Delta \varepsilon_2 = \varepsilon_2 - \varepsilon_0$.

Определение констант образования β_1 и β_2 ведётся графически. Для этого находят функцию f_1 :

$$f_1 = \frac{\Delta \bar{\varepsilon}}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{\Delta \varepsilon_1 \cdot \beta_1 + \Delta \varepsilon_2 \cdot \beta_2 \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{1 + \beta_1 \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-] + \beta_2 \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]^2} \quad (5)$$

и экстраполируют её на нулевую концентрацию лиганда. При этом

$$\lim_{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \rightarrow 0} f_1 = \Delta \varepsilon_1 \cdot \beta_1 = a_1.$$

Строят график зависимости $f_1 = \frac{\Delta \bar{\varepsilon}}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$ от равновесной концентрации адденда $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ и экстраполяцией кривой на $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0$ находят значение коэффициента

$$a_1 = \Delta \varepsilon_1 \cdot \beta_1 \quad (6)$$

Затем вычиляют функцию f_2 :

$$f_2 = \frac{f_1 - \Delta \varepsilon_1 \cdot \beta_1}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{\Delta \varepsilon_2 \cdot \beta_2 - \Delta \varepsilon_1 \cdot \beta_1^2 - \Delta \varepsilon_1 \cdot \beta_1 \cdot \beta_2 \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{1 + \beta_1 \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-] + \beta_2 \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]^2} \quad (7)$$

Строят график зависимости $f_2 = \frac{f_1 - \Delta \varepsilon_1 \cdot \beta_1}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$ от равновесной концентрации лиганда $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ и экстраполяцией кривой на $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0$ находят значение

$$\lim_{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \rightarrow 0} f_2 = \Delta \varepsilon_2 \cdot \beta_2 - \Delta \varepsilon_1 \cdot \beta_1^2 = a_2 \quad (8)$$

Таким образом, имеем два уравнения (6) и (8) с четырьмя неизвестными $\Delta\varepsilon_1$, $\Delta\varepsilon_2$, β_1 и β_2 . Чтобы получить ещё два уравнения, рассматривают функцию

$$y = \frac{1}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

Подставляют эту величину в уравнение (4):

$$\Delta \bar{\varepsilon} = \frac{\Delta\varepsilon_1 \cdot \beta_1 \cdot \frac{1}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} + \Delta\varepsilon_2 \cdot \beta_2}{\frac{1}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]^2} + \beta_1 \cdot \frac{1}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} + \beta_2} = \frac{\Delta\varepsilon_1 \cdot \beta_1 \cdot y + \Delta\varepsilon_2 \cdot \beta_2}{y^2 + \beta_1 \cdot y + \beta_2} \quad (9)$$

Строят график зависимости $\Delta \bar{\varepsilon}$ от обратной равновесной концентрации лиганда $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ и экстраполируют кривую на

$$\frac{1}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = y = 0 \quad \text{находят значение } \lim_{y \rightarrow 0} \Delta \bar{\varepsilon} = \Delta\varepsilon_2 = b_1. \text{ И, на-}$$

конец, экстраполируют функцию f_3 :

$$y \rightarrow 0$$

$$f_3 = \frac{\Delta\varepsilon_1 \cdot \beta_1 - \Delta\varepsilon_2 \cdot y - \beta_1 \cdot \Delta\varepsilon_2}{y^2 + \beta_1 \cdot y + \beta_2} = \frac{\Delta \bar{\varepsilon} - \Delta\varepsilon_2}{y} \quad (10)$$

на $y = 0$ находят значение $\lim_{y \rightarrow 0} f_3 = (\Delta\varepsilon_1 - \Delta\varepsilon_2) \cdot \beta_1 / \beta_2 = b_2$.

Путём решения системы уравнений (II) с четырьмя неизвестными находят константы образования β_1 и β_2 :

$$\left\{ \begin{array}{l} a_1 = \Delta\varepsilon_1 \cdot \beta_1 \\ a_2 = \Delta\varepsilon_2 \cdot \beta_2 - \Delta\varepsilon_1 \cdot \beta_1^2 \\ b_1 = \Delta\varepsilon_2 \\ b_2 = (\Delta\varepsilon_1 - \Delta\varepsilon_2) \cdot \frac{\beta_1}{\beta_2} \end{array} \right. \quad (11)$$

$$\beta_1 = \frac{a_1 \cdot b_1 - a_2 \cdot b_2}{a_1 \cdot b_2 + b_1^2}$$

$$\beta_2 = \frac{a_1^2 + a_2 \cdot b_1}{a_1 \cdot b_2 + b_1^2}$$

По найденным значениям β_1 и β_2 вычисляют степень образования комплексов α_0 , α_1 и α_2 по ранее приведённым формулам и строят графики зависимости α_n от $\lg[\text{CH}_3\text{COO}^-]$.

Работа 3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ В СИСТЕМЕ Fe(III) САЛИЦИЛАТ-ИОН H_2O СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Оборудование и комплект посуды:

Фотоколориметр

pH метр

Мерные колбы объемом 25 мл 20 шт.

Микробюретки объемом 2-5 мл 4 шт.

Пипетки объемом 2-5 мл 2 шт.

Стакан объемом 60 мл 1 шт.

Исходные растворы:

0.01 М раствор $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ в 0.01 М HNO_3

0.01 М раствор салициловой кислоты в 0.01 М NaOH

0.01 М раствор салицилата натрия

0.01 М раствор салициловой кислоты

0.2 М раствор HNO_3

0.5 М раствор HNO_3

2 М раствор HNO_3

0.1 М раствор HCl

I. Определение состава и коэффициента поглощения первого комплекса FeR

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В мерные колбы объемом 25 мл вносят по 0.6 мл 0.01 М раствора $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ в 0.01 М HNO_3 и 0.01 М раствор салицилата натрия в количестве: 0.0; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5; 0.6; 0.7; 0.8; 1.0; 5.0 и 10.0 мл. Растворы доводят до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают и измеряют оптическую плотность (D) каждого из растворов. Для этого в кювету (толщина поглощающего слоя 1 см) отбирают раствор и при длине волны 490 мкм производят измерения для всех 11 растворов. Результаты измерений заносят в таблицу.

№ п/п	0.01 М раствор Fe(NO ₃) ₃ , мл	0.01 М раствор салицилата натрия, мл	Мольное отношение [Fe]/[салицилат-ион]	D

Проведение расчёта

Строят кривую D мольное отношение [Fe]/[салицилат-ион]. По положению точки перегиба на этой кривой определяют состав комплекса. По формуле $\epsilon_1 = D/c \cdot d$ (ϵ_1 - коэффициент поглощения комплекса FeR; c - концентрация раствора, М; D - оптическая плотность раствора; d - толщина поглощающего слоя кюветы, см) определяют величину коэффициента поглощения комплекса в точке перегиба.

II. Определение константы образования комплекса FeR

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

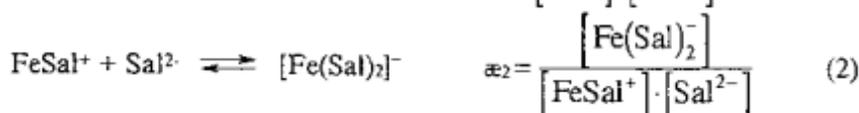
В мерные колбы объемом 25 мл вносят по 10 мл 0.01 М раствора салициловой кислоты и указанные в приведенной ниже таблице количества растворов Fe(NO₃)₃ и HNO₃. Объем раствора доводят до метки дистиллированной водой. Измеряют pH полученных растворов на pH-метре и оптическую плотность при длине волны 490 мкм и толщине поглощающего слоя 1 см.

Соотношения количеств смешиваемых растворов и результаты измерений pH и D

№ п/п	Общая концентрация железа: T _{Fe} , м	0.01 М раствор Fe(NO ₃) ₃ , мл	pH	[H ⁺]	Концентрация добавляемой HNO ₃ , М	Раствор HNO ₃ , мл	D
1		1			0.2	3.75	
2		0.5			0.2	5.00	
3		0.5			0.2	10.00	
4		2.5			0.2	10.00	
5		2.5			0.2	12.50	
6		5.0			0.5	5.00	
7		5.0			0.5	10.00	
8		10.0			2.0	3.12	
9		2.5			0.5	10.00	
10		10.0			2.0	5.00	

Проведение расчёта

В системе Fe(III) - салицилат-ион - вода образуются два комплекса, сильно отличающихся по устойчивости и характеризующихся следующими ступенчатыми константами образования α_1 и α_2 :



Для области концентраций, в которой образуется только первый комплекс, справедливы выражения:

$$T_R = C_R + [\text{FeR}] \quad (3)$$

$$T_{\text{Fe}} = [\text{Fe}] + [\text{FeR}] \quad (4)$$

и по уравнению Ламберта - Бугера Бера

$$D = \varepsilon_{\text{Fe}} \cdot [\text{Fe}] + \varepsilon_R \cdot C_R + \varepsilon_1 \cdot [\text{FeR}], \quad (5)$$

где T_R и T_{Fe} - общие концентрации соответственно лиганда (салицилат-иона, $R=\text{Sal}$) и металла (ионов железа); $[\text{Fe}]$ и $[\text{FeR}]$ - равновесные концентрации соответственно несвязанных в комплекс ионов металла и комплекса FeR ; C_R - концентрация несвязанных в комплекс лигандов; ε_{Fe} , ε_R и ε_1 - коэффициенты поглощения соответственно свободного металла, лиганда и комплекса FeR . Совокупность выражений (3), (4) и (5) представляет собой систему трёх уравнений с тремя неизвестными $[\text{FeR}]$, $[\text{Fe}]$ и C_R . Решение этой системы уравнений даёт:

$$[\text{FeR}] = \frac{\varepsilon_{\text{Fe}} \cdot T_{\text{Fe}} + \varepsilon_R \cdot T_R - D}{\varepsilon_{\text{Fe}} + \varepsilon_R - \varepsilon_1}, \quad (6)$$

$$C_R = \frac{T_R \cdot (\varepsilon_{\text{Fe}} + \varepsilon_R - \varepsilon_1) + D - \varepsilon_{\text{Fe}} \cdot T_{\text{Fe}} - \varepsilon_R \cdot T_R}{\varepsilon_{\text{Fe}} + \varepsilon_R - \varepsilon_1}, \quad (7)$$

$$[\text{Fe}] = \frac{T_{\text{Fe}} \cdot (\varepsilon_{\text{Fe}} + \varepsilon_R - \varepsilon_1) + D - \varepsilon_{\text{Fe}} \cdot T_{\text{Fe}} - \varepsilon_R \cdot T_R}{\varepsilon_{\text{Fe}} + \varepsilon_R - \varepsilon_1}. \quad (8)$$

Поскольку $C_R = C_{\text{Sal}} = [\text{Sal}] + [\text{SalH}] + [\text{SalH}_2] = [\text{Sal}] + \beta_1^{H, \text{Sal}} \cdot [\text{Sal}] \cdot [\text{H}] + \beta_2^{H, \text{Sal}} \cdot [\text{Sal}] \cdot [\text{H}]^2$,

$$\text{то } [\text{Sal}] = [R] = \frac{C_R}{1 + \beta_1^{H, \text{Sal}} \cdot [\text{H}] + \beta_2^{H, \text{Sal}} \cdot [\text{H}]^2} = \frac{C_R}{A}. \quad (9)$$

Подставляя выражения (6), (7), (8) и (9) в уравнение (1), получим формулу для расчета константы образования первого комплекса:

$$\alpha_1 = \frac{(\varepsilon_{Fe} \cdot T_{Fe} + \varepsilon_R \cdot T_R - D) \cdot (\varepsilon_{Fe} + \varepsilon_R - \varepsilon_1) \cdot A}{T_{Fe} \cdot \varepsilon_1 - \varepsilon_R + \varepsilon_R \cdot T_R - D \cdot \varepsilon_1 - \varepsilon_{Fe} \cdot T_R + \varepsilon_{Fe} \cdot T_{Fe} - D} \quad (10)$$

Или, считая при 490 мкм $\varepsilon_{Fe} = 0$ и $\varepsilon_R = 0$:

$$\alpha_1 = \frac{D \cdot \varepsilon_1 \cdot A}{(\varepsilon_1 \cdot T_{Fe} - D) \cdot (\varepsilon_1 \cdot T_R - D)} \quad (11)$$

III. Определение константы образования второго комплекса FeR_2

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуют две серии растворов. Растворы первой серии готовят в мерных колбах на 25 мл смешиванием по 0.5 мл 0.01 М раствора $Fe(NO_3)_3$, 5 мл 0.1 М раствора салицилата натрия и 0.1 М раствора HCl в количестве: 0.25; 0.50; 0.75; 1.00; 1.25; 1.50; 1.75; 2.00; 2.25 и 2.50 мл. Десять растворов второй серии также готовят в мерных колбах на 25 мл смешиванием по 1 мл 0.01 М раствора $Fe(NO_3)_3$, 1 мл 0.1 М раствора салицилата натрия и 0.1 М раствора HCl в количестве: 0.25; 0.50; 0.75; 1.00; 1.25; 1.50; 1.75; 2.00; 2.25; 2.50 мл. Объем растворов доводят до метки дистиллированной водой. Измеряют pH растворов с помощью pH-метра и оптическую плотность при длине волны 440 мкм.

Проведение расчета

Для обеих серий растворов строят кривые зависимости оптической плотности растворов от pH. Горизонтальные участки кривых соответствуют образованию только комплекса FeR_2 . В этих областях находят значения коэффициента поглощения только второго комплекса $\varepsilon_2 = D/[FeR_2]$. Константу образования второго комплекса вычисляют по формуле (12), вывод которой аналогичен выводу уравнения (10) для расчета константы образования первого комплекса:

$$\alpha_2 = \frac{[(\varepsilon_1 - \varepsilon_R) \cdot T_{Fe} + \varepsilon_R \cdot T_R - D] \cdot (\varepsilon_R + \varepsilon_1 - \varepsilon_2) \cdot A}{[(\varepsilon_2 - \varepsilon_1) \cdot T_R - (\varepsilon_2 - 2 \cdot \varepsilon_1) \cdot T_{Fe} - D] \cdot [(\varepsilon_2 - 2 \cdot \varepsilon_R) \cdot T_{Fe} + \varepsilon_R \cdot T_R - D]} \quad (12)$$

где ε_2 - коэффициент поглощения комплекса FeR_2 .

При 440 мкм считают, что $\epsilon_R = 0$, тогда уравнение (12) упрощается до вида:

$$\alpha_{22} = \frac{[\epsilon_1 \cdot T_{Fe} - D] \cdot (\epsilon_1 - \epsilon_2) \cdot A}{[(\epsilon_2 - \epsilon_1) \cdot T_R - (\epsilon_2 - 2 \cdot \epsilon_1) \cdot T_{Fe} - D] \cdot [\epsilon_2 \cdot T_{Fe} - D]}$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Бек М., Надьпал И. Исследование комплексообразования новейшими методами. М.: Мир, 1989.
2. Россотти Ф., Россотти Х.. Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах. М.: Мир, 1965.
3. Шлефер Г.Л. Комплексообразование в растворах. Методы определения состава и констант устойчивости комплексных соединений в растворах. М.-Л.: Химия, 1964.

Работа 1

РАСЧЕТ МЕЖПЛОСКОСТНЫХ РАССТОЯНИЙ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ

Качественный рентгенофазовый анализ (РФА) основан на том, что каждое кристаллическое вещество имеет специфическую пространственную решётку с определенной симметрией и параметрами элементарной ячейки, в соответствии с чем характеризуется индивидуальным набором значений межплоскостных расстояний d . Рентгенограмма же смеси нескольких кристаллических фаз представляет собой результат наложения рентгенограмм компонентов. В зависимости от способа регистрации дифракционная картина может иметь вид, схематически указанный на рис.11.

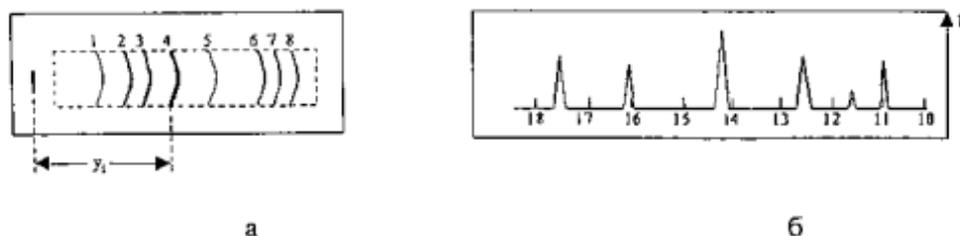


Рис.11. Схематическое изображение рентгенограмм поликристаллических веществ, полученных при съемке: а) в фокусирующей камере-монохроматоре (фотометод); б) на дифрактометре

Каждому межплоскостному расстоянию на рентгенограммах соответствует линия (рис. 11а) (или пик, рис. 11б) определенной интенсивности, которая пропорциональна степени почернения фотопленки (рис. 11а) (либо площади пика, рис. 11б). Расчет межплоскостных расстояний d , набор которых является фундаментальной характеристикой данной кристаллической фазы, опирается на использование уравнения Брегга:

$$2d \cdot \sin\theta = \lambda,$$

где λ — длина волны использованного монохроматического рентгеновского излучения, а θ — углы отражения. Так как $\lambda = \text{const}$, то для каждого семейства плоскостей с конкретным значением d величина θ имеет строго определенное значение. Поскольку при проведении РФА величина λ из-

вестна, то на практике расчет межплоскостных расстояний сводится к определению углов отражения θ .

В связи с тем, что методика определения углов отражения зависит от способа регистрации дифракционной картины, рассмотрим отдельно процедуру расчета d для двух указанных на рис. 11 типов рентгенограмм.

1. Методика расчета рентгенограммы, полученной при съемке в камере-монокроматоре

На рентгенограмме, изображенной на рис. 11а, узкий вертикальный штрих в левой части представляет собой след первичного лучка (СПП), для которого $\theta = \theta^0$; пунктиром обозначены края полосы почернения фотопленки от рассеянного рентгеновского излучения; вертикальные линии (снабжены номерами от 1 до 8) символизируют дифракционные линии, отвечающие отражению рентгеновских лучей от разных семейств плоскостей (в данном примере от 8 различных семейств плоскостей).

Значения углов отражения $\theta_i = k \cdot y_i$, где y_i — расстояние между соответствующей линией на рентгенограмме и СПП (рис. 11а), а k — коэффициент пропорциональности, который зависит от длины волны использованного излучения и диаметра камеры.

Значения y_i находят при промере рентгенограммы, который осуществляется с помощью компаратора. Компаратор состоит из двух основных частей: корпуса, в котором укрепляется рентгенограмма, и линейки, вдоль которой перемещается микроскоп с крестом нитей. В процессе определения значений y_i крест нитей микроскопа должен перемещаться по горизонтальной линии, соединяющей центр СПП с центрами всех линий рентгенограммы. Эта линия параллельна горизонтальным краям полосы почернения (пунктир на рис. 11а). При промере необходимо совмещать крест нитей с наиболее интенсивной частью линии. Центры наименее интенсивных линий перед промером целесообразно аккуратно наколоть острой иглой. Результаты промера рентгенограммы записывают в виде таблицы 4.

Таблица 4

Фазовый состав образца

I	y_i , мм	d , Å	$10^4/d^2$, Å ⁻²	Фаза А		Фаза В		Фаза С	
				I	d , Å	I	d , Å	I	d , Å
СПП	y_0
I ₁	y_1
I ₂	y_2
...

В первом столбце таблицы указывают интенсивности всех линий рентгенограммы. При визуальной оценке интенсивности линий обычно используется семибальная шкала: очень яркая - 100 баллов, яркая - 70, средняя - 50, среднеслабая - 30, слабая - 20, очень слабая - 10, очень очень слабая - 5. Во втором столбце последовательно записывают конкретные результаты значений y_i , отвечающих положению центра СПП (величина y_0) и всех без исключения линий. Значения I_i и y_i указывают именно в той же последовательности, в какой линии располагаются на рентгенограмме. Зная величины y_i , можно рассчитать углы отражения по уравнению $\theta_i = k \cdot (y_i - y_0)$ (если известна величина коэффициента пропорциональности k), а по уравнению Брегга (с помощью ЭВМ или специальных справочных таблиц) - значения межплоскостных расстояний.

2. Методика расчета дифрактограммы

При съемке рентгенограмм кристаллических веществ в дифрактометрах дифракционная картина автоматически записывается в виде кривой изменения интенсивности дифрагированных рентгеновских лучей в зависимости от угла отражения θ (рис. 116). На дифрактограммах углы отражения, равные целым числам градусов, автоматически отмечаются небольшим штрихом, параллельным оси ординат. Для первого штриха значение θ записывают во время съемки дифрактограммы. Углы θ для остальных штрихов легко установить, т.к. равные расстояния между соседними штрихами обычно отвечают изменению угла отражения на 1° .

Чтобы определить угол θ для какого-либо отражения, необходимо с помощью линейки как можно точнее найти расстояние от вершины максимума соответствующего пика до ближайшего штриха справа от этого пика. Например, пусть вершина максимума одного из отражений (рис.116) находится на расстоянии 8,4 мм от соседнего штриха справа, соответствующего значению $\theta = 12^\circ$, а расстояние между штрихами с $\theta = 12$ и 13° равно 20 мм. Составляем пропорцию: 20 мм соответствуют 1° , а 8,4 мм - x , откуда следует, что $x = 8,4/20 = 0,42^\circ$, а угол θ для этого отражения равен $12 + 0,42 = 12,42^\circ$. Аналогичным образом рассчитывают углы θ_i для всех отражений и указывают их во втором столбце таблицы (вместо значений y_i).

Интенсивности отражений на дифрактограмме пропорциональны площадям соответствующих пиков, однако при грубых оценках можно считать, что площади максимумов пропорциональны их высотам H_i . Измерив высоту всех пиков (в мм), приводят их к столбальной шкале, считая, что H_{\max} соответствует интенсивность 100 баллов, а H_i , I_i , откуда $I_i = (100 \cdot H_i) / H_{\max}$.

Порядок работы

1. Оценить интенсивности всех линий и записать их в первом столбце табл. 4. При необходимости аккуратно наколоть самые слабые линии.

2. Установить пленку в компаратор, измерить значения u_i для СПП и всех линий на рентгенограмме и записать их во втором столбце табл. 4.

3. Вызвать из памяти ПЭВМ программу Dqs, позволяющую провести расчет межплоскостных расстояний d , и последовательно ответить на все задаваемые ею вопросы, набирая на клавиатуре соответственно "Y" (да) или "N" (нет). Если работа выполняется впервые, то на вопрос "Данные с диска?" ответить: "N", после чего указать численное значение u_0 для СПП. Если же экспериментальные данные уже были ранее введены в память ПЭВМ и по каким-то причинам их необходимо повторно просмотреть, то следует ответить "Y" и ввести ранее присвоенное имя файла, состоящее не более чем из 8 букв и (или) цифр.

4. На вопрос: "Вы хотите сами ввести значение коэффициента?" ответить "да" нажатием клавиши "Y" (если значение коэффициента k Вам предварительно известно от преподавателя) и ввести в память ПЭВМ это значение.

5. Затем указать общее число измеренных линий (при этом значение для СПП не учитывается) и название соединения (например, указать номер рентгенограммы), после чего последовательно ввести значения I_i и u_i для всех i линий в той же последовательности, в которой они размещаются на рентгенограмме.

6. Если в процессе набора значений I_i и u_i допущена ошибка, то запомните номер линии, так как в конце диалога будет задан вопрос: "Вы хотите исправить значения I_i и u_i ?". При наличии ошибок ответить "Y" и указать номер линии, для которой требуется ввести изменения, после чего ввести правильные значения.

7. После того, как все экспериментальные данные введены, на следующий вопрос: "Выдача на принтер?" - ответить "Y", предварительно убедившись, что принтер включен и в нем имеется бумага.

8. Во время печати появляется вопрос: "Сохранить данные?". Ответить "Y" и ввести имя файла, которое следует запомнить, так как не исключено, что набранные данные Вам еще могут потребоваться в будущем.

9. Если при съемке рентгенограммы к исследуемому веществу был добавлен внутренний стандарт (Ge), то следует предварительно выяснить, какие линии на рентгенограмме отвечают отражениям для германия. В этом случае на запрос программы Dqs: "Вы хотите сами ввести значение коэффициента?" - ответить "N" и указать число линий германия (обычно их три). Далее последовательно ввести найденные Вами значения u_i для линий германия, при этом компьютер для каждой из них выведет на экран дисплея значение k_i . Если работа выполняется правильно, то

все выводимые значения k_i будут различаться только в третьем или четвертом знаке после запятой (в зависимости от типа рентгенограммы $k_i \approx 0.337$ или 0.250). После этого провести дальнейшую работу в соответствии с пунктами 5-8, указанными выше.

10. При промере дифрактограммы после выполнения пункта 1 рассчитать углы для всех линий, указав их как величины y_i во второй колонке табл.6, после чего выполнять работу в соответствии с пунктами 3-9, указанными выше. При расчете дифрактограммы в память ЭВМ ввести значение $K = 1$.

11. При расчете дифрактограммы следует проверить, не появляются ли отражения, обусловленные дифракцией рентгеновских лучей $\lambda_{K\beta}$. Для этого ввести в память ЭВМ самостоятельно созданную программу (использовать MathCad) для расчета θ_a и θ_b по уравнениям $\theta_a = \arcsin(\lambda_a/2d)$ и $\theta_b = \arcsin(\lambda_b \cdot \sin\theta_a/\lambda_a)$. Для медного анода $\lambda_a = 1,541\text{Å}$, $\lambda_b = 1,392\text{Å}$. По найденным значениям межплоскостных расстояний d , отвечающих наиболее ярким линиям, поочередно рассчитать величины соответствующих углов θ_b и проверить, содержатся ли среди величин θ_a для слабых линий значения углов, которые с точностью $\pm 0.1^\circ$ совпадают с рассчитанными значениями θ_b . Наличие таких углов позволяет считать, что соответствующие им линии являются результатом отражения рентгеновских лучей λ_b от тех же семейств плоскостей, которым отвечают исходные углы θ_a ярких линий. Все такие линии следует исключить из рассмотрения при переходе к определению фазового состава образцов.

12. Провести определение фазового состава образца с помощью ключевого указателя рентгенографической картотеки ASTM. Для этого по значению d самой интенсивной линии (назовем ее $d1$) найти необходимый раздел указателя. По значению d второй по интенсивности линии (назовем ее $d2$), пользуясь вторым слева столбцом указателя, выделить группу веществ, обладающих соответствующим набором двух интенсивных линий (в пределах $\pm 0,03\text{Å}$). Сопоставляя значения d третьей ($d3$) восьмой ($d8$) по значению интенсивностей линий выделенной по указателю группы веществ с экспериментально установленным набором d , отобрать фазы, для которых наблюдается наилучшее совпадение значений d . Для предполагаемых фаз провести детальное сравнение наборов d и I , указанных в карточках ASTM или в ее компьютерном аналоге (базе PDF, смотри следующий пункт) и найденных экспериментально. Наличие фазы в смеси считается доказанным, если по значениям d и I хорошо совпадают все яркие, средние, а возможно и слабые линии. Приведенные в карточке (или базе PDF) значения I и d первой выявленной фазы указывают в соответствующих строках 5 и 6 столбцов табл. 4. Среди оставшихся линий выбирают самую интенсивную и по вышеуказанному алгоритму проводят поиск второй фазы, найденные справочные данные для которой указывают в следующих двух столбцах табл. 4. В качестве линии $d1$

второй фазы рассматривается самая яркая из оставшихся линий, в роли d_2 - вторая по яркости и т.д. Поиск продолжают до тех пор, пока не удастся интерпретировать все линии рентнограммы.

13. Чтобы быстро установить справочные данные d и I для некоторого вещества, которому по данным ключевого указателя в картотеке ASTM отвечает карточка с № XX-YYYY (X и Y - некоторые цифры, например 5-550 или 24-1023), целесообразно воспользоваться базой PDF. Для этого необходимо последовательно выполнить следующие действия:

- В библиотеке PDF вызвать файл `hgrayan.exe`, после появления на экране заголовка XRAYAN™ и меню установить курсором активную линейку в позицию Base - Data Searching и нажать клавишу Enter.

- Когда в появившемся новом меню активная линейка окажется в строке Card Number, вновь нажать клавишу Enter, установить курсором линейку в позицию screen и дважды нажать на клавишу Enter. После появления запроса "Enter card number" введите номер карточки интересующего Вас вещества. Следует иметь в виду, что если первый номер карточки (число XX слева от дефиса) содержит только одну цифру, то при наборе обязательно требуется сделать один пробел. Если полный номер карточки указан верно, то после нажатия клавиши Enter на экране дисплея возникнет интересующая Вас информация, а именно: набор стандартных значений d и I искомой фазы.

- При желании можно представить эти же данные и в виде, напоминающем экспериментальную рентнограмму. Для этого активную линейку вместо позиции screen (см. выше) установите курсором в позицию graphics и нажмите на клавишу Enter. Когда на экране возникнет два прямоугольника, еще раз нажмите на клавишу Enter, после чего в нижней части экрана возникнет знак #, сразу за которым по вышеуказанным правилам наберите номер карточки интересующего вещества. После ввода номера фазы и очередного нажатия клавиши Enter в нижнем прямоугольнике возникнет рентнограмма этой фазы (чтобы узнать дополнительные возможности, нажмите после этого клавишу F1). По указанной процедуре можно вызвать на экран и сравнить рентнограммы нескольких разных фаз (включая экспериментальную, если ее предварительно набрать, последовательно войдя в основное меню и пройдя по маршруту: XRAYAN™ User's Database → Introduction of Data → Base Data Searching → graphics).

14. Чтобы найти справочные данные для некоторого вещества с известной химической формулой, необходимо в библиотеке PDF вызвать файл `hgrayan.exe`, после появления на экране заголовка XRAYAN™ и основного меню установить курсором активную линейку в позицию Base Data Searching и нажать клавишу Enter. В появившемся дополнительном меню следует установить курсором активную линейку в позицию Chemical Formula и нажать клавишу Enter. После появления запроса "Enter chemical formula of phase" нужно ввести химическую формулу со-

единения, указывая перед символом каждого нового элемента пробел. Например, формулу для $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ следует набирать в виде Ca-S-O4-.2-H2-O или Ca-S-O4-2-H2-O, где каждый знак "-" отвечает пробелу. Точку между разными стехиометрическими индексами (в приведенном примере - между 4 и 2) можно не указывать, но пробел - обязателен). Отметим, что компьютерная база данных XRAYAN предоставляет целый ряд других возможностей (включая автоматический рентгенофазовый анализ образца), с которыми можно при необходимости и желании подробно ознакомиться с помощью краткого описания комплекса, содержащегося в библиотеке PDF в файле xrayan.txt.

Работа 2

ИНДИЦИРОВАНИЕ РЕНТГЕНОГРАММ ВЕЩЕСТВ, КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ В КУБИЧЕСКОЙ СИНГОНИИ

Набор межплоскостных расстояний и интенсивностей соответствующих отражений является однозначной характеристикой любого кристаллического вещества. Однако после определения величины d мы ещё не знаем, от какого именно набора плоскостей в кристаллическом веществе возникло каждое отражение. Каждое семейство параллельных равноотстоящих плоскостей в кристалле кроме значения d характеризуется миллеровскими индексами hkl , которые однозначно характеризуют ориентацию плоскостей в кристаллической решётке и являются целыми числами, показывающими на сколько равных частей делятся плоскостями данного семейства соответственно ребра a , b и c элементарной ячейки. Например, плоскости с индексами 234 делят ребро a на две, b - на три и c - на четыре равных отрезка.

Межплоскостные расстояния d семейства плоскостей, их миллеровские индексы и параметры элементарной ячейки в общем случае связаны между собой соотношением (1):

$$\frac{1}{d^2} = \left(\frac{1}{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cdot \cos \alpha \cdot \cos \beta \cdot \cos \gamma} \right) \cdot \left\{ \frac{h^2}{a^2} \cdot \sin^2 \alpha + \frac{k^2}{b^2} \cdot \sin^2 \beta + \frac{l^2}{c^2} \cdot \sin^2 \gamma + \frac{2 \cdot h \cdot k}{a \cdot b} \cdot (\cos \alpha \cdot \cos \beta - \cos \gamma) + \frac{2 \cdot k \cdot l}{b \cdot c} \cdot (\cos \beta \cdot \cos \gamma - \cos \alpha) + \frac{2 \cdot h \cdot l}{a \cdot c} \cdot (\cos \alpha \cdot \cos \gamma - \cos \beta) \right\} \quad (1)$$

Это уравнение, отвечающее триклинной сингонии, для которой $a \neq b \neq c$; $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$, значительно упрощается при повышении симметрии кристаллов. Например, для кубической сингонии ($a=b=c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) уравнение (1) превращается в (2):

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (2)$$

которое для удобства можно преобразовать к виду (3):

$$Q = A \cdot (h^2 + k^2 + l^2) = A \cdot K,$$

где $Q = 10^4/d^2$; $A = 10^4/a^2$; $K = (h^2 + k^2 + l^2)$. (3)

Если нам известны значения Q и K хотя бы для одного отражения, то по уравнению (3) можно определить величину параметра a кубической ячейки. Однако, хотя значения Q , как следует из предыдущей работы, можно легко установить экспериментально, значения миллеровских индексов отражений нам неизвестны. Поэтому чтобы рассчитать величину параметра ячейки, необходимо определить миллеровские индексы отражений. Операция нахождения индексов hkl отражений называется индицированием. На примере веществ, кристаллизующихся в кубической сингонии, рассмотрим методику индицирования рентгенограмм аналитическим методом.

Миллеровские индексы могут принимать только целочисленные значения (в том числе и 0), поэтому можно рассчитать все возможные значения множителя $K = h^2 + k^2 + l^2$ для трех возможных типов решёток Браве кристаллов кубической сингонии: примитивной (P), гранецентрированной (F) и объемноцентрированной (I) (табл. 5).

Таблица 5

Значения $K = h^2 + k^2 + l^2$ и миллеровских индексов для кубической сингонии

K	Разрешённые сочетания индексов		
	P - ячейка	F - ячейка	I ячейка
1	100		
2	110	-	110
3	111	111	
4	200	200	200
5	210		
6	211		211
7			
8	220	220	220
9	300, 221		
10	310		310
11	311	311	
12	222	222	222
13	320		
14	321		321
15			
16	400	400	400

Из таблицы 5 видно, что для примитивной кубической ячейки множитель K может принимать значения 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 16 ...; для гранецентрированной 3, 4, 8, 11, 12, 16, ...; объемноцентрированной 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16 ... Таблица возможных значений множителя K вплоть до 1000 имеется в справочниках по рентгенофазовому анализу.

Разные последовательности множителя K для P , F и I ячеек обусловлены тем, что в примитивной кубической ячейке нет никаких ограничений на возможные значения индексов h, k, l , тогда как вследствие правил погасания в F ячейке все три индекса должны быть одновременно либо чётными, либо нечётными (0 считается чётным числом), а в объемноцентрированной ячейке разрешены только отражения с чётной суммой $h + k + l$. Поэтому линии с такими индексами как, например, 100 или 210 и др. (табл. 5) не могут наблюдаться на рентгенограмме вещества с F или I кубической ячейкой. Необходимо отметить также, что ни при каких значениях индексов hkl величина K не может быть равна 7 или 15 (табл. 5). Этот факт следует учитывать по той причине, что можно спутать F и I ячейку, т.к. последовательность 2, 4, 6, 8, ... для I ячейки можно принять за ряд 1, 2, 3, 4 ... Различия между этими последовательностями начинаются только с $K = 14$ для I ячейки. Поскольку ни для одного типа кубической решётки множитель $K \neq 7$ (табл. 5), то если значения Q образуют последовательность 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 – ячейка является объемноцентрированной и для всех отражений величину K необходимо удвоить.

Рассмотрим следующий пример. В табл. 6 приведены экспериментальные значения Q , которые увеличены в 10000 раз, т.к. при этом они все становятся целыми числами, что удобнее при расчетах.

Таблица 6

Индексирование рентгенограммы

l	$y_l, \text{мм}$	$d, \text{Å}$	$Q_0 = 10^4/d^2, \text{Å}^{-2}$	K	hkl	$A = Q_0/K$	$Q_B = A_{\text{ср}} \cdot K$
...	199	2	110	99.5	200
...	402	4	200	100.5	400
...	600	6	211	100	600
...	799	8	220	99.9	800
...	1001	10	310	100.1	1000
...	1200	12	222	100	1200
...	1400	14	321	100	1400
...	1600	16	400	100	1600

Сопоставляя (с помощью ПЭВМ или калькулятора) значения Q , видим, что они относятся между собой примерно как 1:2:3:4:5:6:7:8. Вывод, что вещество относится к P ячейке, будет неверным, т.к. для P

ячейки K не может быть равно 7. Следовательно, истинная ячейка объёмноцентрированная и значения Q относятся как 2 : 4 : 6 : 8 и т.д. Найденные значения множителя K записываем в пятый столбец табл. 6. С помощью таблицы 5 (или подбором) находим индексы соответствующих отражений и указываем их в шестом столбце табл. 6. Следующим этапом является определение параметра a кубической ячейки. По известным значениям Q и K для каждого отражения определяют значение A (седьмой столбец). Разброс значений A обусловлен погрешностями в измерении межплоскостных расстояний. Затем необходимо найти такое значение A , при котором различие между всеми $Q_{\text{эксп}}$ (4 столбец) и $Q_{\text{выч}} = A_{\text{ср}} \cdot K$ (последний столбец таблицы 6) окажется минимальным. Для определения $A_{\text{ср}}$ можно использовать отражения с большими значениями K , т.к. чем меньше величина d , тем меньше относительная погрешность их измерения. В нашем примере $A_{\text{ср}} = 100$ (использованы отражения с $K = 12, 14, 16$). Зная величину $A_{\text{ср}}$, по соотношению $A = 10^4/a^2$ можно определить параметр a элементарной кубической ячейки. В нашем примере $a = \sqrt{10^4/A} = 10 \text{ \AA}$.

Более строгое определение величины параметра a кубической элементарной ячейки (и погрешности его измерения) проводится методом наименьших квадратов (МНК) с помощью ПЭВМ.

Порядок выполнения работы

1. Промерить рентгенограмму и по программе Dqs рассчитать значения d и $Q_{\text{эксп}} = 10^4/d^2$ для всех измеренных отражений. Заполнить столбцы №1 - 4 табл. 6.

2. Определить тип кубической решетки (P, F или I), к которому относится исследуемое вещество. Для этого необходимо установить, какой ряд образуют экспериментальные значения Q . Если значения Q 1-ой и 2-ой линии относятся как 1 : 1.33, то следует считать, что они относятся как 3 : 4. Найденные значения K записать в столбец 5.

3. Зная тип решетки Бравэ, с помощью табл. 5 (или подбором) для каждой линии на рентгенограмме приписать миллеровские индексы в столбец 6.

4. Для каждой линии рассчитать величину A (столбец 7). По трем отражениям с наибольшими значениями K вычислить $A_{\text{ср}}$, заполнить последний столбец табл. 6 и определить параметр a кубической ячейки.

5. Провести уточнение параметра a кубической ячейки методом наименьших квадратов. Для этого из памяти ПЭВМ вызвать программу mlkscub.exe и последовательно ответить на все задаваемые ею вопросы, набирая на клавиатуре соответственно "Y" (да) или "N" (нет). Если работа выполняется впервые, то на вопрос: "Вы хотите ввести данные с диска?" - ответить - "N", после чего ввести формулу соединения (если она уже известна) или номер рентгенограммы. Если же экспериментальные

данные уже были ранее введены в память ПЭВМ и по каким-то причинам их необходимо повторно просмотреть, то следует нажать клавишу "Y" и ввести ранее присвоенное имя файла, состоящее не более чем из 8 букв и (или) цифр.

6. Затем указать общее число измеренных линий и последовательно ввести значения d и hkl для всех линий на рентгенограмме в той же последовательности, в которой они размещаются на рентгенограмме. Численные значения hkl следует разделять одним пробелом. Если для какой-то линии миллеровские индексы hkl не установлены, то вместо трех чисел следует указать цифру 9.

7. Если в процессе набора значений d и hkl допущена ошибка, то запомните номер линии, так как в конце диалога будет задан вопрос: "Ok?". При наличии ошибок ответить "N" и указать номер линии, для которой требуется ввести изменения, после чего ввести правильные значения.

8. Если в процессе набора ошибок не было, то на последующий вопрос: "Ok?" ответить "Y" и ввести имя файла для сохранения данных, которое следует запомнить, так как не исключено, что набранные данные еще могут потребоваться в будущем. Затем на экране компьютера появятся результаты уточнения параметров ячейки и будет задан вопрос: "Проводить следующий цикл уточнения МНК?". На этот вопрос отвечать "Y" до тех пор, пока результаты расчета не перестанут изменяться (обычно достаточно 2-3 циклов). Окончательные данные распечатать на принтере. Получив результаты расчета, сравнить полученные значения параметра a элементарной кубической ячейки с приведенными в справочнике для исследованного вещества. Работа считается выполненной правильно, если рассчитанные и приведенные в справочнике значения a совпадут в пределах утроенной погрешности измерения параметра элементарной ячейки. Экспериментальное значение погрешности в определении параметра a указано в распечатке в скобках, стоящих сразу за величиной a .

9. По уравнению $\rho = 1,66 M \cdot Z/V$ (M - молекулярная масса, Z - число формульных единиц вещества в элементарной ячейке, $V=a^3$ - объем элементарной ячейки) рассчитать теоретическое значение плотности вещества и сравнить со справочными данными.

Работа 3

ИНДИЦИРОВАНИЕ РЕНТГЕНОГРАММ ВЕЩЕСТВ, КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ В ТЕТРАГОНАЛЬНОЙ ИЛИ ГЕКСАГОНАЛЬНОЙ СИНГОНИИ

Для веществ, относящихся к тетрагональной или гексагональной сингонии, задача индцирования заметно усложняется по сравнению с веществами, принадлежащими к кубической сингонии, т.к. необходимо

определить две константы А и С, которые связаны с экспериментальными значениями Q следующими соотношениями:

$$\text{тетрагональная сингония } Q = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} = A \cdot (h^2 + k^2) + C \cdot l^2 \quad (1)$$

$$\text{гексагональная сингония } Q = \frac{4 \cdot (h^2 + h \cdot k + k^2)}{3 \cdot a^2} + \frac{l^2}{c^2} = A \cdot (h^2 + h \cdot k + k^2) + C \cdot l^2 \quad (2)$$

Индексирование рентгенограмм этих веществ можно разбить на два этапа. Вначале из всех экспериментально найденных значений Q необходимо выделить отражения от плоскостей с индексами типа hko. Формулы (1) и (2) для этих плоскостей приобретут следующий вид:

$$\text{тетрагональная сингония } Q_{hko} = A \cdot (h^2 + k^2) = A \cdot T, \quad (3)$$

$$\text{гексагональная сингония } Q_{hko} = A \cdot (h^2 + h \cdot k + k^2) = A \cdot \Gamma \quad (4)$$

Так как индексы hkl являются целыми числами, множители T и Γ могут принимать только определенные значения, которые указаны в табл. 7.

Таблица 7

Таблица значений множителей T и Γ

T	hk0	Γ	hk0
1	100	1	100
2	110	3	110
4	200	4	200
5	210	7	210
8	220	9	300
9	300	12	220
10	310	13	310
13	320	16	400
16	400
...	...		

Таблицы значений множителей T и Γ вплоть до 100 имеются в специальных справочниках. Из табл. 7 видно, что для тетрагональных веществ величины Q_{hko} должны относиться между собой как 1:2:4:5:8:9:10:13:16: ..., а для гексагональных веществ как 1:3:4:7:9:12:13:16:.... Поэтому если среди экспериментальных значений Q мы найдем такие, которые относятся друг к другу как числа первого или второго ряда, можно предполагать, что вещество кристаллизуется соответственно в тетрагональной или гексагональной сингонии. При этом мы получаем возможность определить индексы всех отражений типа hk0 и, пользуясь соотношениями (3) и (4), вычислить значение постоянной А, что значительно упрощает последующее индексирование.

Второй этап индексирования заключается в подборе такого значе-

ния постоянной C , с помощью которого по уравнениям (1) или (2) можно проиндцировать все без исключения линии рентгенограммы. Рассмотрим методику индцирования на примере (в табл. 8 приведены экспериментальные значения $Q = 10^4/d^2$).

Таблица 8

Пример индцирования рентгенограммы

№	Q	Г	hkl	А-Г	А
1	160				
2	300	1	100	А	300
3	460				
4	640				
5	900	3	110	3А	300
6	1060				
7	1200	4	200	4А	300
8	1360				
9	1840				
10	2100	7	210	7А	300

Из табл. 8 видно, что значения Q для линий № 2, 5, 7 и 10 относятся как 1:3:4:7. Этот факт позволяет считать, что вещество относится к гексагональной сингонии. С помощью табл. 7 приписываем соответствующие индексы 2-й, 5-й, 7-й и 10-ой линиям. Затем по формуле (4) находим, что величина $A = 300$ (см. табл. 8).

Для определения величины C используем следующую методику. Из значений Q , для которых неизвестны пока индексы hkl , последовательно вычитаем значения Q для всех линий типа $hk0$. Так как непроиндцированные линии имеют в общем случае индексы типа hkl или $00l$, то разности будут содержать значения $C \cdot l^2$ (например: $Q_{211} - Q_{210} = Q_{001}$). За величину C принимают значение разности, повторяющейся чаще других. Методика расчета видна из табл. 9.

Таблица 9

Таблица разностей

Q	Q-A	Q-3A	Q-4A	Q=GA + C · l ²	hkl
160	-			C	001
460	160			A+C	101
640	340			4C	002
1060	760	160		3A+C	111
1360	1060	460	160	4A+C	201
1840	1640	940	640	4A+4C	202

При составлении таблицы разностей следует иметь в виду, что для веществ тетрагональной сингонии необходимо вычитать соответственно величины A , $2A$, $4A$, $5A$, и т.д. (табл. 7).

Из таблицы 9 можно предполагать, что величина $C=160$. С найденным значением постоянной C по уравнению (4) индицируем оставшиеся линии рентгенограммы (5 и 6 столбец табл.9). Если все линии рентгенограммы индицировать не удастся, то необходимо повторить расчет, для чего из таблицы разностей необходимо взять другое вероятное значение постоянной C .

Следует иметь в виду, что неточности в промере рентгенограммы существенно затрудняют индицирование, которое считается проведенным достаточно корректно, если различие между экспериментальными и вычисленными значениями Q не превышает 5-7 единиц в последнем знаке.

Порядок работы

1. Промерить рентгенограмму и по программе Dqs рассчитать значения d и $Q_{\text{экс.}}=10^4/d^2$ для всех измеренных отражений.
2. Установить, существуют ли между полученными значениями Q соотношения, указывающие на принадлежность вещества к тетрагональной или гексагональной сингонии. Приписать индексы отражениям типа $hk0$ и определить величину постоянной A .
3. Составить таблицу разностей для непроиндицированных отражений. Определить значение постоянной C .
4. По формулам (1) или (2) полностью проиндицировать рентгенограмму. Окончательные результаты расчета оформить в виде таблицы 10. При этом для вычисления значений $Q_{\text{выч.}}$ использовать значения постоянных A и C , уточненных по отражениям высших порядков.

Таблица 10

Индицирование рентгенограммы

I	$d, \text{ \AA}$	$Q_{\text{экс.}}=10^4/d^2$	$Q_{\text{выч.}}$	hkl
..
..
..

5. Определить параметры элементарной ячейки, используя найденные величины постоянных A и C . При этом необходимо помнить, что значения A и C увеличены в 10000 раз. Например, для гексагональной сингонии $A=300$. Из уравнения (1) следует, что:

$$A=300=\frac{4 \cdot 10^4}{3 \cdot a^2}; \text{ отсюда } a=\sqrt{\frac{4 \cdot 10^4}{3 \cdot A}}=\frac{20}{3}=6,667=20/3=6.667 \text{ \AA}$$

6. Пользуясь картотекой ASTM, установить состав исследуемого вещества. Сравнить экспериментально найденные значения параметров a и c гексагональной и тетрагональной ячейки с данными, взятыми из справочника.

7. Подготовить полученную экспериментально информацию к уточнению параметров элементарной ячейки MNK по программе MNKtet или MNKhex для веществ, относящихся соответственно к тетрагональной и гексагональной сингонии. Работа с этими программами ведется так же, как и с описанной в предыдущей работе программой MNKsub. Работа считается выполненной правильно, если все без исключения линии рентгенограммы проиндифицированы и уточненные параметры a и c элементарной ячейки в пределах утроенной погрешности их определения совпали с указанными в справочнике.

8. Рассчитать теоретическое значение плотности исследованного вещества (см. пункт 9 предыдущей работы).

ЛИТЕРАТУРА

1. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. М.: МГУ, 1976.
2. Руководство по рентгеновскому исследованию минералов / Под ред. Франк-Каменецкого В.А. Л.: Недра, 1975.
3. Липсон Г., Стипл Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм. М.: Мир, 1972.
4. Xrayap. A program package for X-ray phase analysis. 1997.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Синтез и очистка неорганических соединений	3
Физико-химический анализ	12
Химия комплексных соединений	26
Рентгенофазовый анализ	44