

Институт неорганической химии СО АН СССР



ДСП

ДНИ НАУКИ • 84



КОНКУРС - КОНФЕРЕНЦИЯ
НАУЧНЫХ РАБОТ
имени академика А.В. Николаева

18-20 апреля 1984 года

18 АПРЕЛЯ, СРЕДА, 10.00

Вступительное слово директора Института д.х.н., профессора Ф.А.КУЗНЕЦОВА

1. Л.Н.МАЗАЛОВ, В.В.МУРАХТАНОВ, А.В.КОНДРАТЕНКО
Орбитальное приближение в теории рентгеновских спектров молекул
2. Ю.А.ДЯДИН, Е.Я.АЛАДКО, И.В.БОНДАРЮК, Ф.В.ЖУРКО, Ю.М.ЗЕЛЕНИН, П.Н.КУЗНЕЦОВ
Водные системы с клатратообразованием при высоких давлениях
3. Н.П.СОКОЛОВА
Роль водородной связи в образовании твердых растворов из кристаллогидратов солей лантаноидов и иттрия
4. А.В.БЕЛЯЕВ, А.Б.ВЕНЕДИКТОВ, С.П.ХРАМЕНКО, М.А.ФЕДОТОВ, В.И.КОРСУНСКИЙ
Строение и реакционная способность полиядерных соединений родия (III)
5. С.В.ЗЕМСКОВ, В.Н.МИТЬКИН, В.А.ШИПАЧЕВ, Л.Л.ГОРНОСТАЕВ, В.Г.ИСАКОВА, А.Н.ГЛИНСКАЯ, С.П.ГАБУДА
Жидкофазное окислительное фторирование трифторидом брома в синтезе и анализе соединений благородных металлов



18 АПРЕЛЯ, СРЕДА, 15.00

1. С.В.БОРИСОВ, Н.В.ПОДБЕРЕЗСКАЯ, Р.Ф.КЛЕВЦОВА, Н.А.СТОПАРЕВА
Кристаллохимия катионных матриц некоторых сложных фторидов и оксидов
2. С.В.ЛАРИОНОВ, В.И.ОВЧАРЕНКО, В.К.МОХОСОВА, Г.Н.МИРОНОВА, В.Н.КИРИЧЕНКО, Л.А.ПАТРИНА, Л.Б.ВОЛОДАРСКИЙ
Координационные соединения металлов со спин-мечеными производными имидазолина, содержащими подвижный атом водорода
3. В.И.ЛАВРЕНТЬЕВ, В.М.КОВРИГИН, В.М.МОРАЛЕВ, А.Н.КАНЕВ, В.Г.КОСТРОВСКИЙ
Полиэдрические пер- и гетерозамещенные олигоорганилсилсесквиоксаны и хромато-масс-спектрометрическое исследование процесса их образования
4. Н.К.МОРОЗ, С.Г.КОЗЛОВА, С.П.ГАБУДА
Конвергентный метод для структурных ЯМР и нейтронодифракционных исследований. Динамика и разупорядоченность атомов водорода в эдингтоните
5. В.Е.ФЕДОРОВ, А.В.МИЩЕНКО, З.М.ЛОГВИНЕНКО, И.В.ЮШИНА, В.П.ФЕДИН, Н.В.ПОДБЕРЕЗСКАЯ
Халькогениды ниобия, молибдена, вольфрама, рения



Перед началом заседания

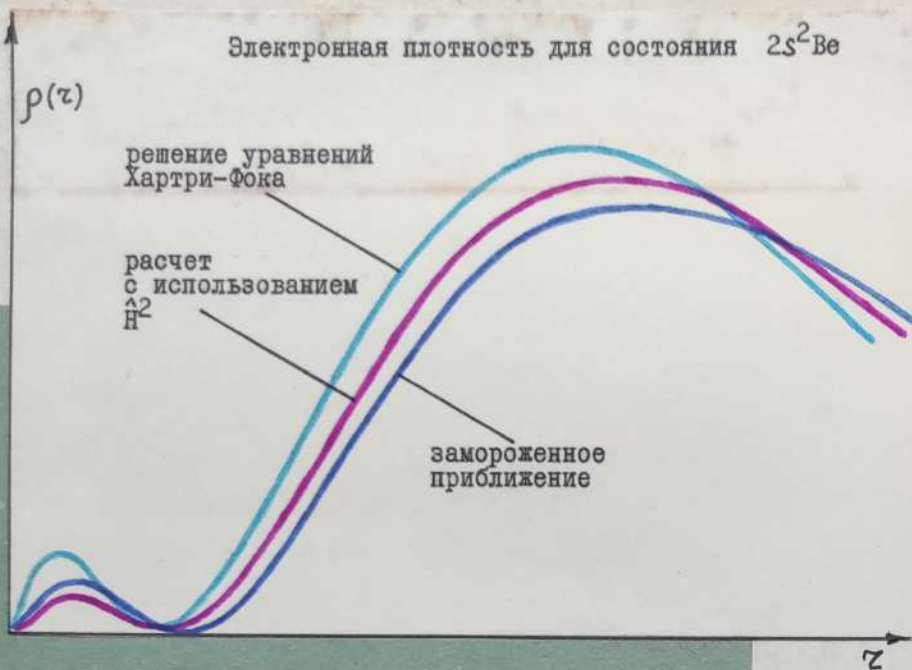


Конференцию открывает директор института
д.х.н., профессор Ф.А.Кузнецов

В конференц-зале



Электронная плотность для состояния $2s^2Be$



В теории рентгеновских спектров (РС) химических соединений весьма плодотворной оказалась предложенная в начале 70-х годов концепция, согласно которой высоковозбужденное состояние описывается совокупностью нескольких дискретных "одноэлектронных" возбуждений. Она удачно сочеталась с известным методом самосогласованного поля Хартри-Фока. При этом роль "одноэлектронных" возбуждений играет переходы хартри-фовских электронов с одной орбитали на другую. А сами орбитали представляются решениями одноэлектронного уравнения Хартри-Фока. В этом заключается орбитальное приближение в теории РС химических соединений. Результаты теоретических исследований РС в орбитальном приближении и имеющиеся экспериментальные данные представлены в двух монографиях.

В последние годы нами развита теория РС молекул с учетом многоэлектронных взаимодействий; нулевое приближение этой теории соответствует орбитальному приближению. Теория позволила выяснить, каким образом многоэлектронные эффекты изменяют результаты, полученные в орбитальном приближении, и тем самым установить границы применимости орбитального приближения в теории РС молекул. Разработаны методы интерпретации спектров и получения информации об электронной и атомной структуре.

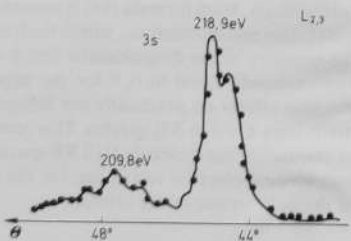
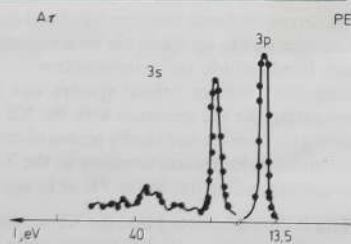


Fig. 1. Photoelectron [27] and X-ray emission $L_{2,3}$ [28] spectra of the atom Ar; θ is the Bragg's angle

Л.Н.Мазалов, В.Д.Юматов, В.В.Мурахтанов, Ф.Х.Гельмуханов, Г.Н.Доленко, В.С.Глускин, А.В.Кондратенко.
Рентгеновские спектры молекул. Новосибирск: Наука, 1977.

А.В.Кондратенко, Л.Н.Мазалов, И.А.Тополь.
Высоковозбужденные состояния молекул. Новосибирск: Наука, 1982.

Many-Electron Effects in the X-Ray Absorption Spectra and the One-Particle Green's Function

Anatoly V. Kondratenko, Lev N. Mazalov

Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Division of the USSR Academy of Sciences, Novosibirsk, 90, USSR

Some aspects of influence of many-electron processes on X-ray absorption spectra by the Green's function formalism are investigated. The discrete and continuous near edge and extended fine structures are analyzed in detail, each taken separately. A connection is established between the photoelectron and X-ray absorption spectroscopy data.

Many-Electron Effects in the X-Ray Emission Spectra and the One-Particle Green's Function. Correspondence Theorem

Anatoly V. Kondratenko, Lev N. Mazalov, and Gennady F. Khudorozhko

Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Division of the USSR Academy of Sciences, Novosibirsk, 90, USSR

Within the framework of reasonable approximation the intensity of spectral bands in the X-ray emission spectrum was shown to be proportional to the imaginary part of the one-particle Green's function. From this ensues a statement about a correspondence between the distribution of the intensity in the X-ray emission and photoelectron spectra - correspondence theorem.

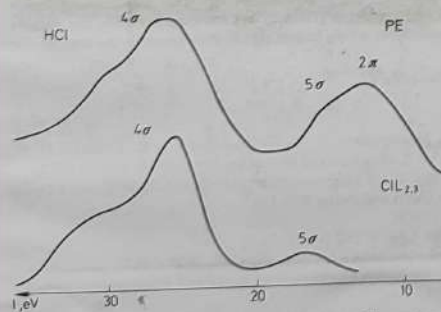


Fig. 2. Photoelectron and X-ray emission Cl $L_{2,3}$ [1] spectra of the molecule HCl

Л.Н.Мазалов, В.В.Мурахтанов, А.В.Кондратенко

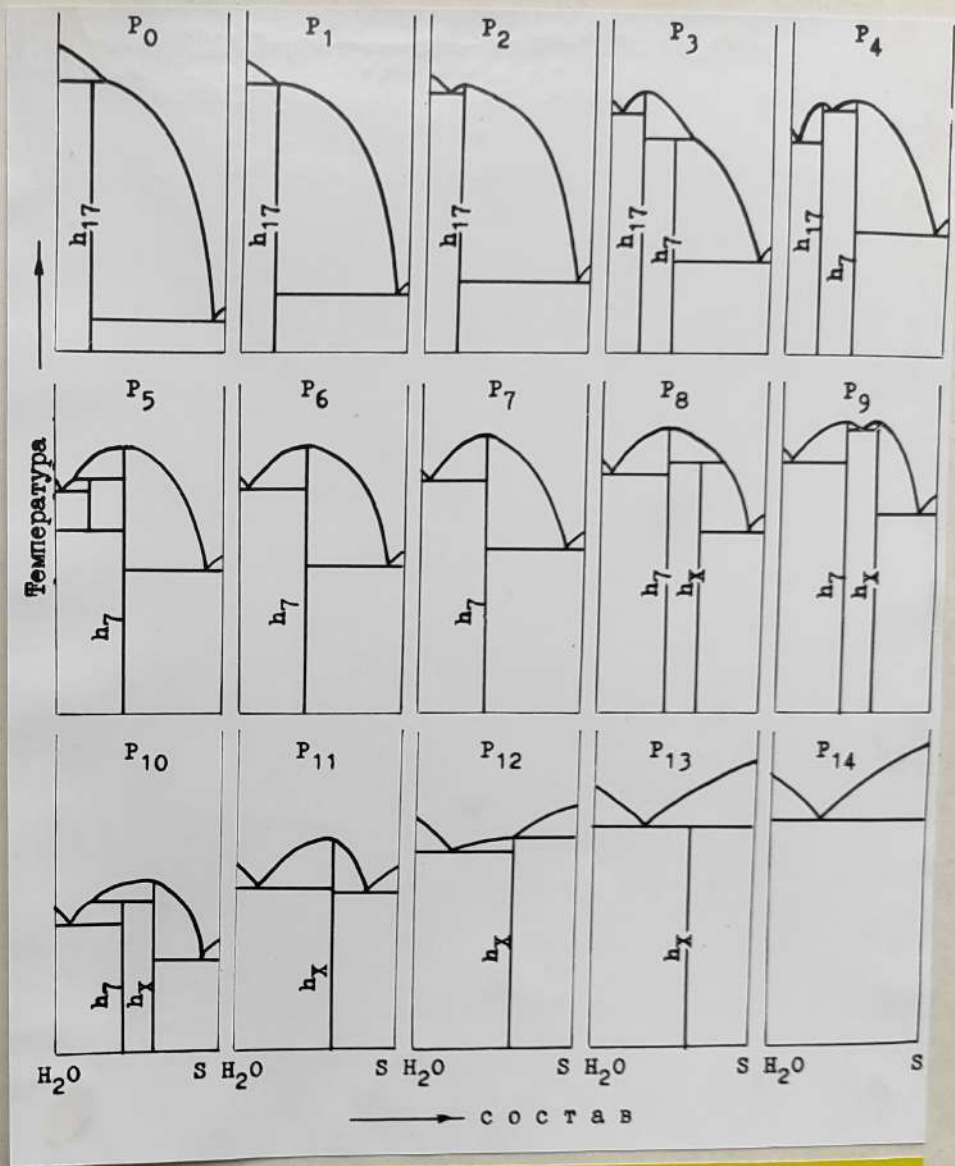
ОРБИТАЛЬНОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ В ТЕОРИИ
РЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРОВ МОЛЕКУЛ

Д.Ф.-м.н. Л.Н.Мазалов

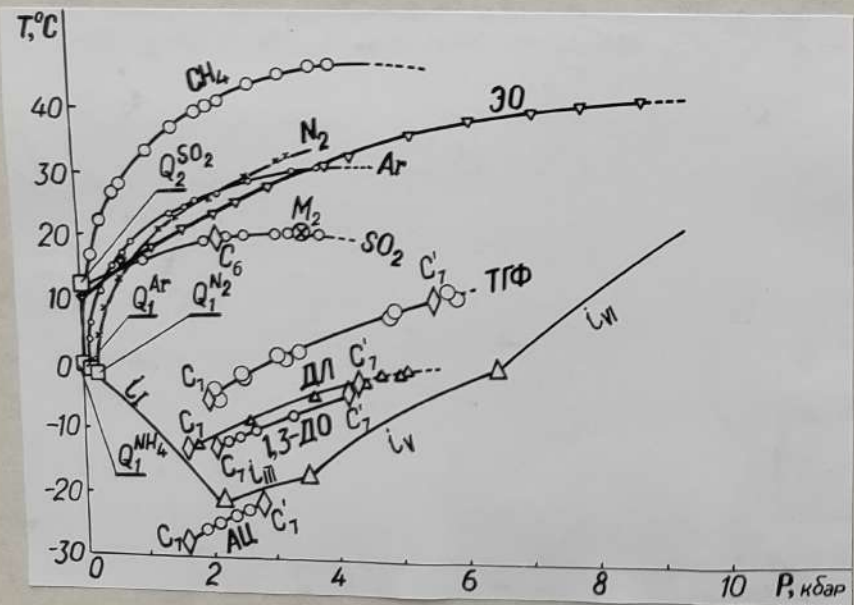




Ф.В.Журко, к.х.н. И.В.Бондарюк, Ю.М.Зеленин



Изобарические сечения обобщенной фазовой диаграммы системы вода - клатратообразователь



Кривые плавления клатратных гидратов кубической структуры I (КС I)



Ю.А.Дядин, Е.Я.Аладно, И.В.Бондаряк, Ф.В.Журко, Ю.М.Зеленин, П.Н.Кузнецов
 ВОДНЫЕ СИСТЕМЫ С КЛАТРАТООБРАЗОВАНИЕМ
 ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

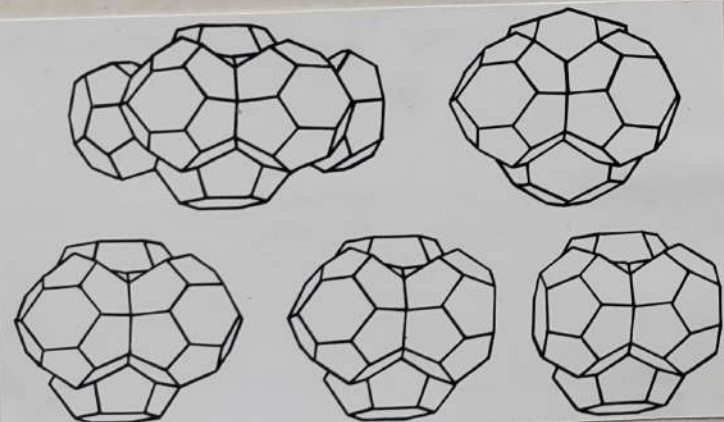


к.х.н. Ю.А.Дядин

На основании изучения ряда фазовых диаграмм с клатратообразованием под давлением делается вывод, что для любых систем с устойчивыми при атмосферном давлении гидратами КС II можно подобрать такие давления, при которых будут стабильными гидраты КС I. Ранее считалось, что один гидратообразователь может стабилизировать либо КС II, либо КС I, в зависимости от размеров молекулы. Нами показано, что даже для 1,4-диоксана, молекула которого имеет предельные размеры для стабилизации КС II, можно соответствующим давлением стабилизировать и КС I.

Высокая нестабильность льда Ih к давлению приводит к тому, что при повышении давления клатратообразование проявляется отчетливее. При достаточно высоких давлениях (8-10 кбар) начинает сказываться качество заполнения полостей и во всех клатратных фазах упаковка в системе "гость-хозяин" выше, чем в исходных системах "хозяин" и "гость". Это позволяет говорить о верхней по давлению границе устойчивости клатратов, которая реализована в одной из представленных систем. В остальных наблюдается явная тенденция к этому.

Полученные результаты представлены в виде обобщенных фазовых диаграмм.



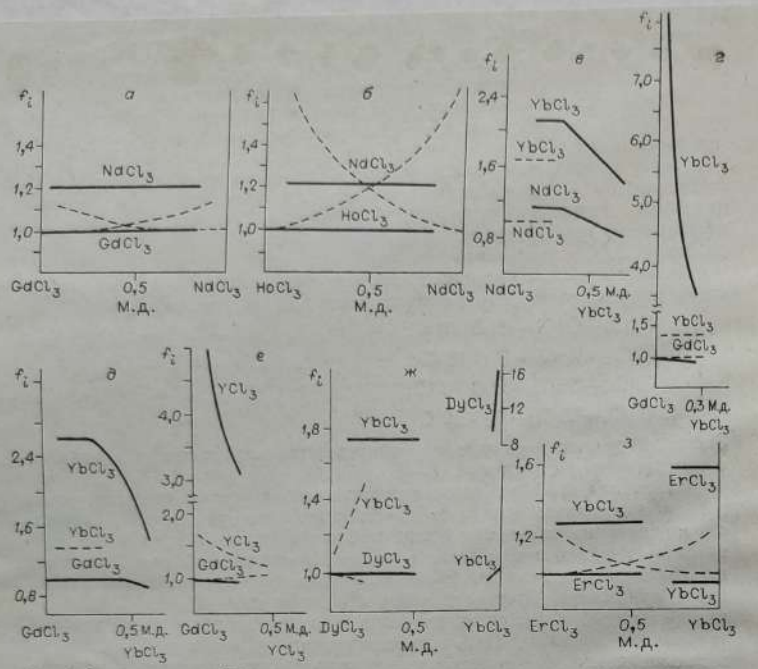


Рис. 1. Зависимости коэффициентов активности твердых растворов от состава в системах:
 а) NaCl₃-GdCl₃-H₂O (0°C); б) NaCl₃-NaCl₃-H₂O (0°C); в) NaCl₃-YbCl₃-H₂O (0°C); г) GdCl₃-YbCl₃-H₂O (-10°C); д) GdCl₃-YbCl₃-H₂O (0°C); е) GdCl₃-YCl₃-H₂O (-10°C); ж) DyCl₃-YbCl₃-H₂O (-4°C); з) ErCl₃-YbCl₃-H₂O (0°C).
 Штриховые линии — зависимости при 25°C.

Для водно-солевых систем с твердыми растворами из кристаллогидратов солей лантаноидов и иттрия рассчитаны активности и коэффициенты активности компонентов, а также свободные энергии смешения твердых растворов. При сопоставлении этих характеристики для твердых растворов, принадлежащих к системам с различными лантаноидными компонентами, выявилось значительное разнообразие в поведении компонентов с одинаковым типом структуры. Многочисленные экспериментальные факты, свидетельствующие о несоответствии свойств рассматриваемых твердых растворов предсказаниям современной энергетической теории твердых растворов, объясняются на основе предположения об определяющем влиянии водородных связей. Показано, что роль водородных связей в смешении компонентов может быть самой различной (т.е. может способствовать или, напротив, препятствовать смешению), в зависимости от характера этих связей в чистых компонентах.

При рассмотрении твердых растворов обычно пренебрегают вкладом избыточной энтропии смешения. Считается, что для веществ типа АВ энтальпия смешения взаимодействующих компонентов определяется различием межатомных расстояний А-В. Основное уравнение энергетической теории в обобщенном виде (В.С.Урусов) имеет вид:

$$\epsilon^E = \Delta H_{см} = X_1 X_2 n Z_A Z_B C (\Delta r / r)^2,$$

где ϵ^E - избыточная свободная энергия смешения, $\Delta H_{см}$ - энтальпия смешения, X_1 и X_2 - молярные доли компонентов, Z_A и Z_B - формальные заряды катиона и аниона, n - координационное число замещаемого катиона, C - параметр теплоты смешения, r - среднее межатомное расстояние А-В, Δr - разность межатомных расстояний для взаимодействующих компонентов.

В работе рассчитаны величины C для твердых растворов изоморфных соединений $LnCl_3 \cdot 6H_2O$. Для безводных веществ величина C практически постоянна в пределах одного класса соединений.

В случае же рассматриваемых твердых растворов она сильно зависит от состава растворов, а характер этих зависимостей различен для разных систем. Для нескольких систем рассчитаны парциальные молярные величины C при бесконечном разбавлении твердого раствора. Эти величины различаются в несколько раз не только для разных представителей одной изоморфной группы кристаллогидратов, но даже для одного соединения при взаимодействии его с разными вторыми компонентами. При этом значения C значительно выше, чем для безводных соединений; очень высокие значения характерны для компонентов с сильной водородной связью между катионами. Сделаем вывод, что в изученных твердых растворах возможен значительный вклад избыточной энтропии смешения; можно предположить, что при введении минимальной доли примеси второго компонента локальные межатомные расстояния в структуре основного компонента меняются в соответствии с размерами примеси. Эти выводы можно объяснить определяющим влиянием водородной связи на образование твердых растворов.

Н. П. Соколова

РОЛЬ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ В ОБРАЗОВАНИИ
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ИЗ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ
СОЛЕЙ ЛАНТАНОИДОВ И ИТТРИЯ

РАДИОХИМИЯ

№ 4-1982

УДК 541.123.22+546.65 : 541.8

Н. П. СОКОЛОВА

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СИСТЕМ
С ТВЕРДЫМИ РАСТВОРАМИ ИЗ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ
ХЛОРИДОВ ЛАНТАНОИДОВ И ИТТРИЯ

I. СИСТЕМЫ С НЕПРЕРЫВНЫМ РЯДОМ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

Для систем $\text{Ln}^{\text{I}}\text{Cl}_3-\text{Ln}^{\text{II}}\text{Cl}_3-\text{H}_2\text{O}$ (Ln — катион лантаноида) с твердыми растворами из шести гидратов хлоридов лантаноидов вычислены значения термодинамических и концентрационных коэффициентов сокристаллизации при 25°С. Рассмотрено влияние на эти величины соотношений активных концентраций электролитов и активности воды в бинарных насыщенном растворе соль—вода. Рассчитаны значения активности, коэффициентов активности, свободной энергии смешения и избыточной свободной энергии смешения компонентов твердых растворов. В системах с $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при разности радиусов катионов (Δr) меньше 3,5% образуются идеально, а при увеличении Δr — регулярные твердые растворы. Показано, что для последних избыточная свободная энергия смешения определяется энергией деформации кристаллической решетки. Для твердых растворов с $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ не характерно регулярное поведение. Разница в устойчивости твердых растворов, в зависимости от того что $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ являются одним из компонентов, объясняется различной плотностью кристаллических решеток этих соединений.

II. СИСТЕМЫ С ОГРАНИЧЕННЫМИ ТВЕРДЫМИ РАСТВОРАМИ V ТИПА
ПО РОЗЕБОМУ

Приведены значения активности, коэффициентов активности, свободной энергии смешения и избыточной свободной энергии смешения компонентов твердых растворов V типа (по Розебому) для 8 систем $\text{Ln}^{\text{I}}\text{Cl}_3-\text{Ln}^{\text{II}}\text{Cl}_3-\text{H}_2\text{O}$ (Ln — катион лантаноида) при 25°С. Показано, что все твердые растворы на $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ имеют «асимметричный» распад, причем границы несмешиваемости находятся ближе к $\text{Ln}^{\text{I}}\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Ln^{I} — лантаноид средней подгруппы, т. е. Nd, Sm, Eu, Gd, Dy). Предполагается, что «псевдоидеальное» поведение твердых растворов, характерное для одной из ветвей кристаллизации каждой системы, обусловлено эффектами упорядочения твердых растворов. Отмечена значительно меньшая устойчивость твердых растворов на основе $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ по сравнению с твердыми растворами, состоящими только из гексагидратов хлоридов лантаноидов.

III. СИСТЕМЫ С ОГРАНИЧЕННЫМИ ТВЕРДЫМИ РАСТВОРАМИ IV ТИПА
(ПО РОЗЕБОМУ)

Для систем $\text{CeCl}_3-\text{LnCl}_3-\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Ln} \equiv \text{Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Y}$) с твердыми растворами IV и IVa типов рассчитаны значения активности, коэффициентов активности, свободной энергии смешения, избыточной свободной энергии смешения. Показано, что устойчивость твердых растворов уменьшается при возрастании разности радиусов катионов церия и второго лантаноида, входящих в состав компонентов твердых растворов. Указаны факторы, определяющие состав жидкого раствора, отвечающий аэотропической точке.

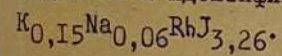
к. х. н. Н. П. Соколова



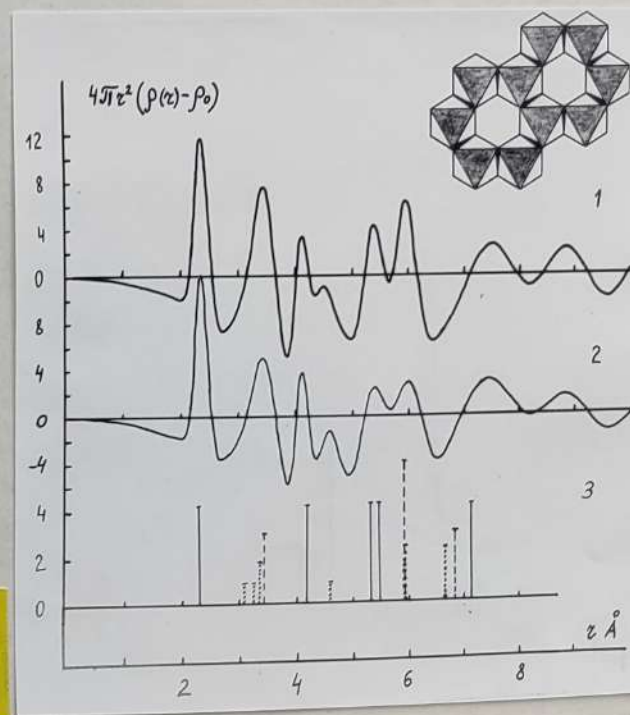
Используя кинетический подход, с помощью химических и физико-химических методов удалось показать, что твердые препараты и концентрированные растворы "хлористого родия" содержат полиядерные частицы. Основным процессом при разбавлении является мономеризация, протекающая со скоростью, близкой к скорости акватации мономерных хлорокомплексов родия (III). Предложен ряд гипотез строения полиядерных соединений.

На основании результатов наиболее информативных методов исследования концентрированных растворов и рентгеноаморфных твердых тел - дифракции рентгеновских лучей и ЯМР - было установлено, что полиядерные частицы образованы путем сшивки октаэдров $RhCl_6$ по ребру, причем ближний порядок сохраняется на расстояниях до 7 \AA ; в целом же структура содержит очень много дефектов, что и приводит к рентгеноаморфности. При растворении твердых тел распад полиядерных агрегатов происходит при атаке молекулами растворителя дефектных швов, а вхождение воды во внутреннюю сферу родия не сопровождается эквивалентным выходом в раствор хлор-иона. Предложенный механизм мономеризации объясняет наблюдаемый ионный состав концентрированных растворов. Скорости распада полиядерных частиц зависят от числа дефектных связей; наиболее устойчивы в кинетическом смысле димеры с двумя мостиковыми ионами хлора, не содержащие таких связей. Прямым следствием предложенной концепции является предсказание полиядерной природы гидроокиси и иодида родия (III), проявляющейся в нестехиометричности и рентгеноаморфности соединений, а также обязательном наличии в их составе ионов щелочных металлов, необходимых для компенсации заряда макроиона.

Для подтверждения полиядерной природы "иодистого родия" выделено и идентифицировано соединение состава



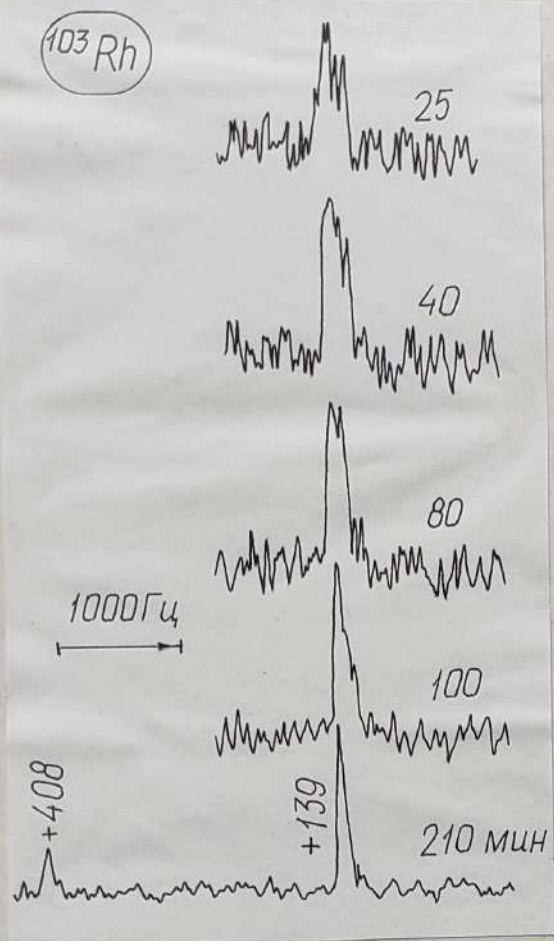
к.х.н. А.В.Беляев



Разностные радиальные функции распределения твердых образцов аморфного хлористого родия и спектр межатомных расстояний кристаллического $RhCl_3$. Вверху - фрагмент структуры

А.В.Беляев, А.Б.Венедиктов, С.П.Храненко, М.А.Федотов, В.И.Корсунский

СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
ПОЛИЯДЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ РОДИЯ (III)



Изменение во времени спектра ЯМР родия
в 4М растворе хлористого родия

к.х.н. С.П.Храненко

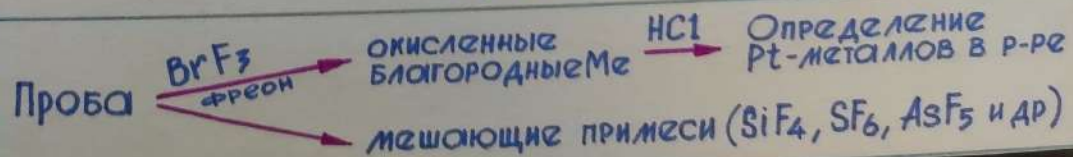
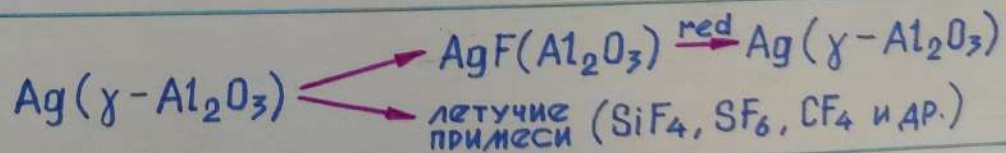
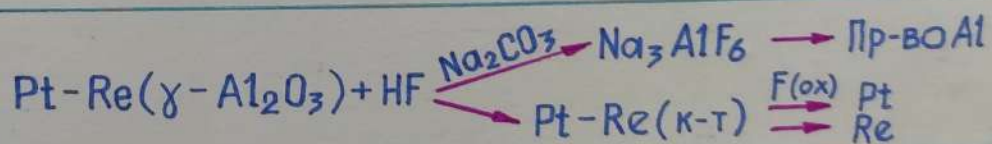
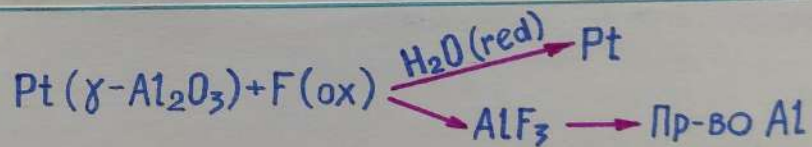




к.х.н. В.Н. Митькин



- ФТОРИРОВАНИЕ
КАТАЛИЗАТОРОВ
- АСФАЖ
Pt(Re) к-ов
- РЕАКТИВАЦИЯ
- АНАЛИЗ



Работа посвящена изучению поведения фторидов благородных металлов в неводных окисляющих фторсодержащих средах, природы продуктов фторирования в конденсированном состоянии и принципиальных возможностей применения реакций жидкофазного окислительного фторирования благородных металлов в препаративных, аналитических и технологических целях.

На основании изучения кинетики взаимодействия благородных металлов с трифторидом брома и растворами брома в нем показано, что в компактном состоянии эти металлы по скорости растворения можно условно разделить на две группы: быстро растворяющиеся (золото, серебро, иридий, рутений, осмий) и медленно растворяющиеся (платина, родий, палладий). Скорость растворения золота и серебра растет при введении в систему брома; предложены механизмы их растворения с участием в реакции брома и его монофторида. Медленное окисление металлов второй группы в трифториде брома связано, предположительно, с диффузионными параметрами растворения первоначально образующихся поверхностных фторидов.

Методами радиоспектроскопии и рентгеновской дифракции определены координационные числа центральных атомов и длины связей "металл-фтор" в растворах фторидов благородных металлов в трифториде брома. Показано, что природа растворимости благородных металлов в трифториде брома и фазовых равновесий в бинарных системах $MeF_x - BrF_3$ обусловлена процессами комплексообразования в конденсированном состоянии. Благородные металлы в растворах трифторида брома присутствуют в виде анионных фторокомплексов с различной степенью окисления центрального атома. Выделяемые в твердую фазу из систем $MeF_x - BrF_3$ инконгруэнтно плавящиеся соединения типа $(MeF_x)_a \cdot (BrF_3)_b$ представляют собой фторокомплекс сложного комплексного молекулярного катиона - BrF_2^+ (дифторобромония). Методом ДТА изучены бинарные диаграммы плавности в системах "фторид благородного металла - трифторид брома".

С.В.Земсков, В.Н.Митьгин, В.А.Шипачев, Л.Л.Горностаев,
В.Г.Исакова, А.Н.Глинская, С.П.Габуда

Ж И Д К О Ф А З Н О Е О К И С Л И Т Е Л Ь Н О Е
Ф Т О Р И Р О В А Н И Е Т Р И Ф Т О Р И Д О М Б Р О М А
В С И Н Т Е З Е И А Н А Л И З Е С О Е Д И Н Е Н И Й
Б Л А Г О Р О Д Н Ы Х М Е Т А Л Л О В

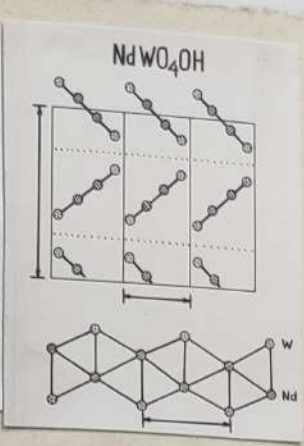
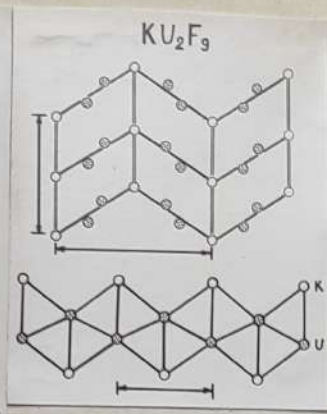
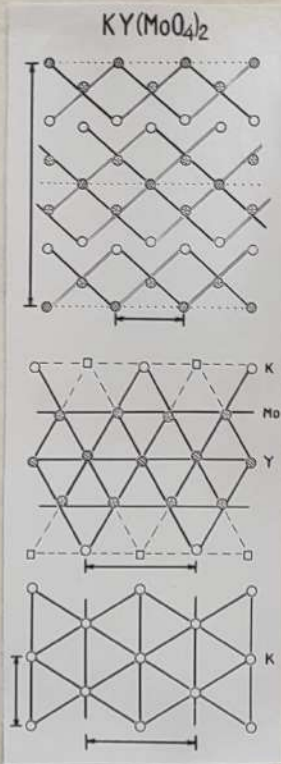


д.х.н. С.В.Земсков

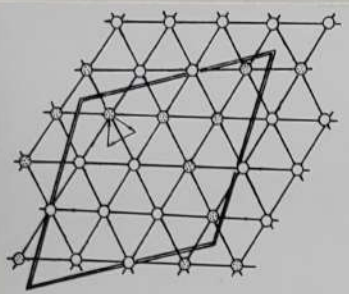
В развитие идеи академика Н.В.Белова о более общем подходе к принципу плотнейшей упаковки как основному принципу, определяющему геометрию кристаллических структур, рассмотрено размещение катионов для ряда неорганических соединений. Основным методом исследования было выявление наиболее плотно заполненных катионных плоскостей, построение плоских катионных сеток и анализ их взаимного наложения.

Проанализировано около 60 структурных типов сложных фторидов и оксидов. Установлена тенденция стабильности равномерного распределения в разнообразных сочетаниях химически разнородных и отличающихся размером катионов.

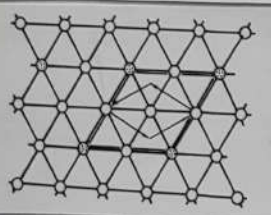
Число анионов, приходящихся на один катион, — основной фактор, определяющий геометрию катионных матриц в структурах с тяжелыми катионами и преимущественно ионным типом связи. При не очень существенном различии в размерах катионов изменение данного фактора от 1,5 до 3,0 не вызывает принципиальных изменений в геометрии расположения катионов.



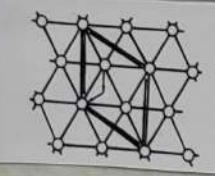
Д.Ф.-м.н. С.В.Борисов



ТРИГОННЫЕ СЕТКИ
 $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$
 ТИП УКЛАДКИ - ABC
 $\text{KTb}_3\text{F}_{10} - (\text{ABC})_2$

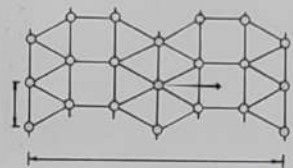


$(\text{NH}_4)\text{Er}_3\text{F}_{10} - \text{ABAC}$

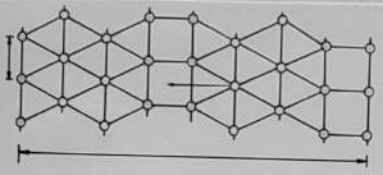


$\left. \begin{matrix} \text{LaF}_3 \\ \text{YF}_3 \\ \text{BiF}_3 \end{matrix} \right\} - \text{AB}$

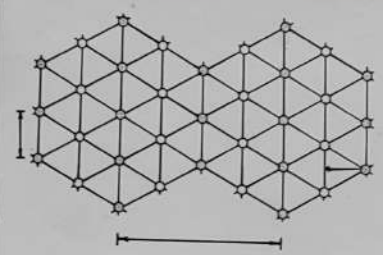
ТИПЫ КАТИОННЫХ СЕТОК



ТРИГОННО-КВАДРАТНЫЕ
 K_2SmF_3 BaTm_2F_8
 UMo_2O_8 $\beta\text{-K}_2\text{UF}_6$
 $(\text{NH}_4)_2\text{CeF}_6$



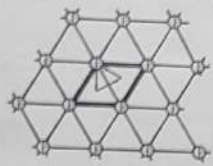
KSmF_4
 $\text{Na}_3\text{Sc}(\text{MoO}_4)_4$
 $\text{K}_4\text{Zr}(\text{WO}_4)_3$
 $\text{NaIr}(\text{MoO}_4)_2$



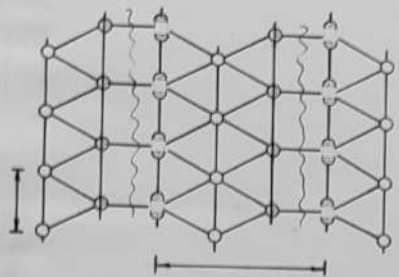
EuZrF_6
 ErZrF_6
 $\text{Cs}_3\text{V}(\text{MoO}_4)_4$
 KNaThF_6
 ПСЕВДО ТЕТРАЭДР



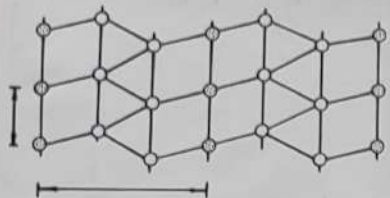
ПРЕДПОЛАГАЕМЫЙ МЕХАНИЗМ
СТРУКТУРНОГО
ПЕРЕХОДА



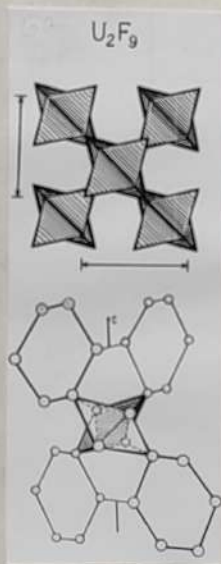
$(\text{Na,Nd})_2\text{F}_4$ -
ВЫСОКОТЕМПЕРАТ. МОДИФ.
ТИП СТРУКТУРЫ CaF_2



NaNdF_4
t КОМН.



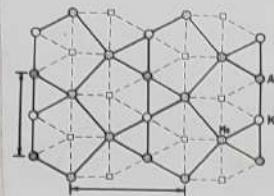
$\text{Na}(\text{TR}(\text{Ca})_2)\text{F}_6$
МИНЕРАЛ
ГАГАРИНИТ



С.В.Борисов, Н.В.Подберезская, Р.Ф.Клевцова, Н.А.Стопарева

КРИСТАЛЛОХИМИЯ КАТИОННЫХ МАТРИЦ
НЕКОТОРЫХ СЛОЖНЫХ ФТОРИДОВ И ОКСИДОВ

$\text{KAl}(\text{MoO}_4)_2$



д.ф.-м.н. С.В.Борисов, к.ф.-м.н. Р.Ф.Клевцова,
к.ф.-м.н. Н.В.Подберезская

Можно сформулировать правила, аналогичные правилам Полинга для структур с превалирующей плотнейшей анионной упаковкой: геометрия ионных структур с тяжелыми катионами определяется расположением катионов, которое стремится быть равномерным, т.е. сохранить максимальное число равноудаленных соседей; различие размеров катионов, их координационные особенности, относительное число и природа анионов вносят определенные искажения в геометрию катионных матриц. Параметры элементарных ячеек таких соединений определяются катионной подъячейкой; этот факт можно использовать в порошковой рентгенографии и при расшифровке неизвестных кристаллических структур.



Координационные соединения (КС) металлов со спин-мечеными (СМ) органическими лигандами, являются новым классом КС и имеют большое научное и практическое значение. В работе впервые синтезированы и изучены КС с рядом новых СМ производных имидазолина, способных к прототропной таутомерии. В основе методики синтеза КС с енаминокетонами, семи- и тиосемикарбазонами лежат реакции обменного разложения. В качестве дифференцирующих процедур использованы кристаллизация, хроматография и сублимация. КС охарактеризованы данными элементного анализа, температурами плавления и молекулярными массами (эбулиоскопия). Свойства и строение КС исследованы с помощью термогравиметрии, ИК-спектроскопии, ЯМР, ЭПР, электронной спектроскопии (ЭСП, СДО), измерений магнитной восприимчивости и дифрактограмм.

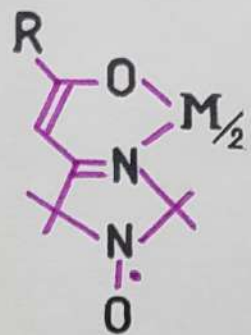
Найдено, что хелаты кобальта (II), никеля (II) и цинка (II) с енаминокетонами являются новой группой КС с искаженно-тетраэдрической координацией металла. Во всех комплексах $|J| \ll kT$. Впервые для СМ производных имидазолина обнаружен процесс окисления гидроксиламинового фрагмента ($>N-OH$) до нитроксильного ($>N \dot{\ominus} O$) при взаимодействии с солями меди (II). Обнаружено, что КС кобальта (II), меди (II) и цинка (II) с фторированным енаминокетоном при нагреве в вакууме сублимируются почти полностью. В газовой фазе КС мономерны и после сублимации сохраняют парамагнетизм. Эти КС являются первыми представителями летучих соединений металлов с СМ лигандами.

В КС с семи- и тиосемикарбазонами может реализовываться как би-, так и тридентатная координация лигандов. Тридентатность лигандов благоприятствует реализации внутримолекулярного косвенного обменного взаимодействия между неспаренными электронами парамагнитных центров. КС меди (II) с тиосемикарбазоном в водных растворах является электролитом состава I:I.

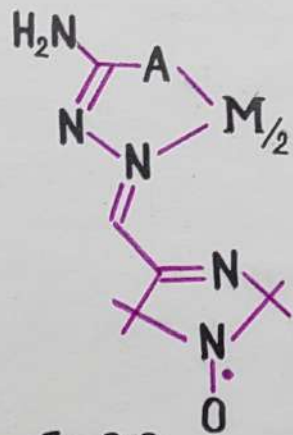
На примере взаимодействия солей палладия (II) с фенилимидазолином продемонстрирована возможность реакций циклометаллирования с СМ лигандами. Установлено двухъядерное строение образующихся КС. Природа мостиковых атомов галогенов определяет эффективность "проведения" спиновой плотности.



к.х.н. В.И.Овчаренко

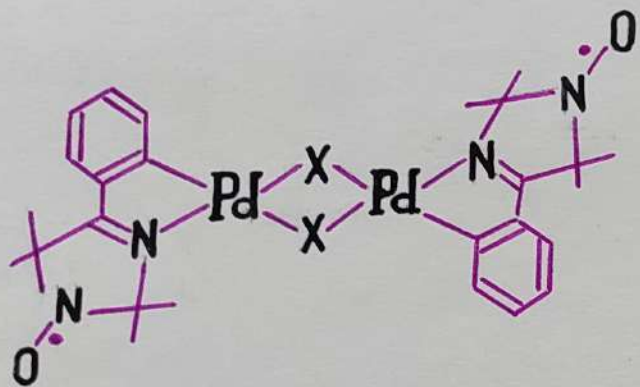


$R = CF_3, Ph$



$A = S, O$

$M = Co, Ni, Cu, Zn, Fe, Cd, Pd, Pt$



$X = Cl, Br, I$



В.Н.Кириченко и к.х.н. С.В.Ларионов

С.В.Ларионов, В.И.Овчаренко, В.К.Мохосоева, Г.Н.Миронова,
В.Н.Кириченко, Л.А.Патрина, Л.Б.Володарский

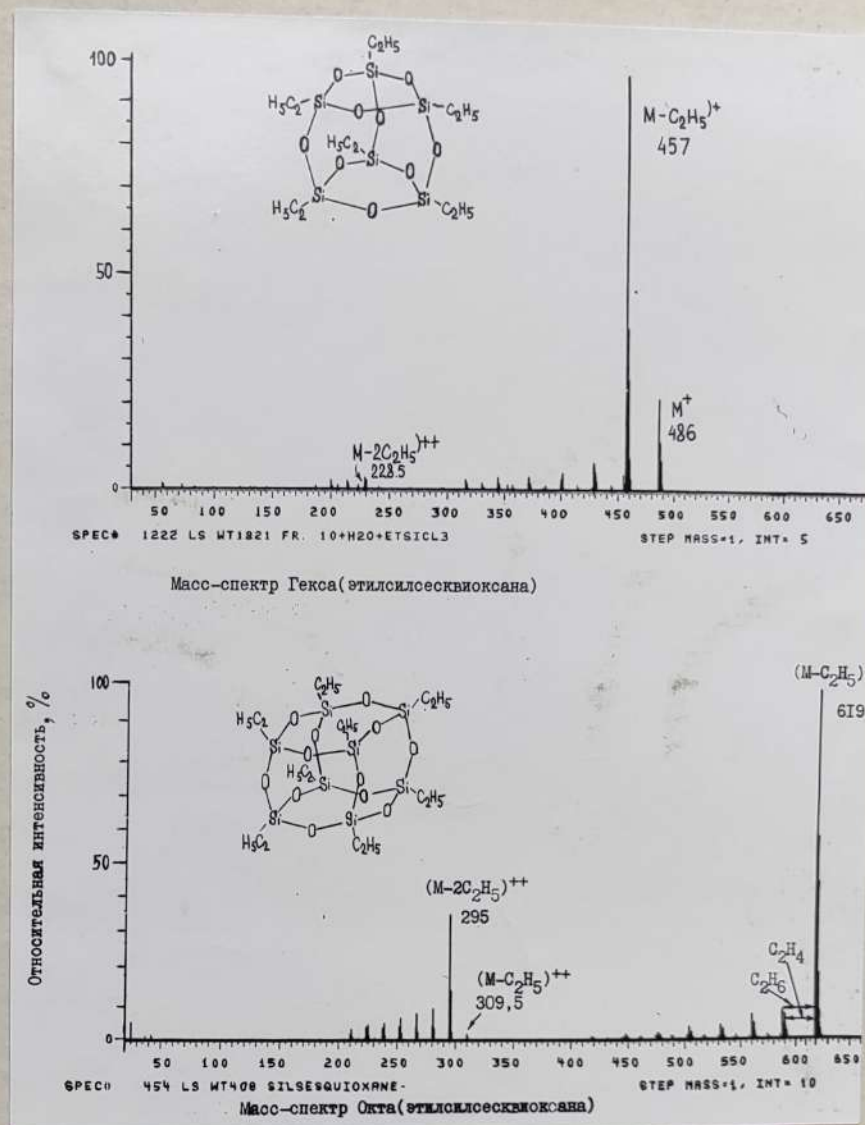
КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕТАЛЛОВ СО
СПИН-МЕЧЕНЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ ИМИДАЗОЛИНА,
СОДЕРЖАЩИМИ ПОДВИЖНЫЙ АТОМ ВОДОРОДА



В. М. Ковригин

Полиэдрические олигоорганилсилсесквиоксаны (ОССО) с общей формулой $(RSiO_{1,5})_n$, где $n \geq 2$, R – органический заместитель, представляют собой своеобразный и недостаточно изученный класс кремнеорганических соединений. Уникальность физико-химических свойств ОССО обусловили их широкое практическое применение. На основе ОССО разрабатываются радиационно- и фоточувствительные материалы, технологические процессы сухой вакуумной литографии.

В работе изучены масс-спектры широкого круга кремнеорганических мономеров и олигомеров, в том числе модельных соединений с известным строением, и установлены основные закономерности их диссоциативной ионизации. Создана экспрессная методика анализа состава многокомпонентных реакционных смесей, которая применена для установления строения и состава неизвестных продуктов реакций гидролитической поликонденсации трифункциональных кремнеорганических мономеров и олигомеров. Идентифицировано 132 соединения, 109 из которых ранее не были известны.



В.И.Лаврентьев, В.М.Ковригин, В.М.Моралев, А.Н.Канев, В.Г.Костровский
 ПОЛИЭДРИЧЕСКИЕ ПЕР- И ГЕТЕРОЗАМЕЩЕННЫЕ
 ОЛИГООРГАНИЛСИЛЕСКВИОКСАНЫ И
 ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ
 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИХ ОБРАЗОВАНИЯ

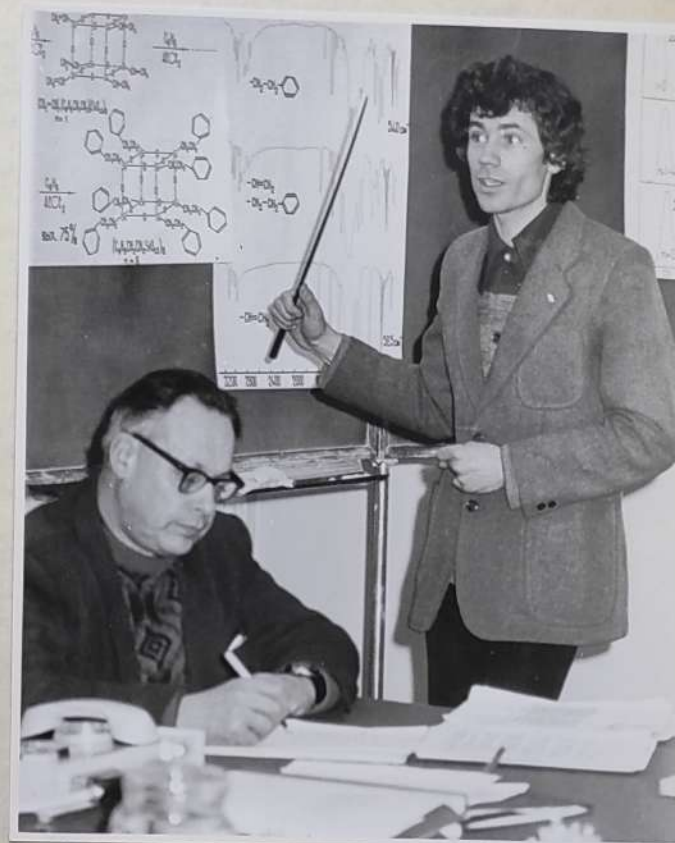


Установлена последовательность стадий протекания процесса образования ОССО при гидролитической поликонденсации кремнеорганических трифункциональных мономеров и циклических олигомеров в ходе согидролиза этилполициклоксиланов с метилтрихлорсиланом. Показана аналогия протекания элементарных актов внутримолекулярной циклизации, конденсации и расщепления силоксановой связи в ионном источнике и в ходе химической реакции.

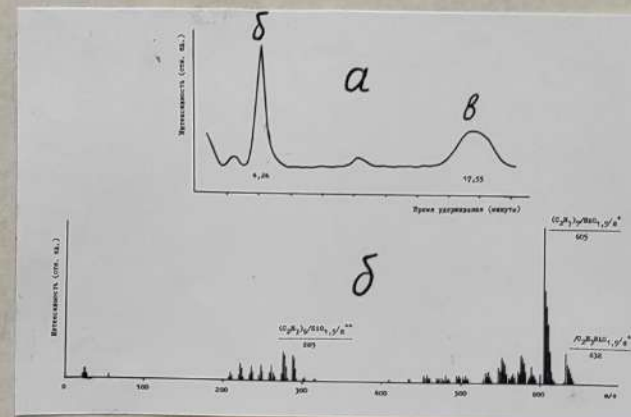
Определено влияние различных параметров на выход целевого продукта и скорость протекания реакции. Даны рекомендации по варьированию параметров для повышения технологической эффективности процесса получения ОССО.

Определены два типа реакций, позволяющих осуществить синтез ОССО с заданными свойствами. Комбинируя соответствующим образом заместители в кремнекислородном каркасе молекулы, можно получить гетерозамещенные ОССО, по своим свойствам существенно отличающиеся от их перзамещенных аналогов.

По материалам работы получены четыре авторских свидетельства.



к.х.н. В.И.Лаврентьев



На материале нейтронодифракционной расшифровки структуры кристалла эдингтонита показано, что этим методом получают заниженные значения межатомных расстояний и валентных углов. Для тех же образцов прецизионные ЯМР определения межатомных расстояний дают завышенные значения. В связи с этим возникла задача разработать конвергентный (сходящийся в одной точке) метод определения межатомных расстояний в кристаллах с использованием двух методов – ЯМР и нейтронной дифракции.

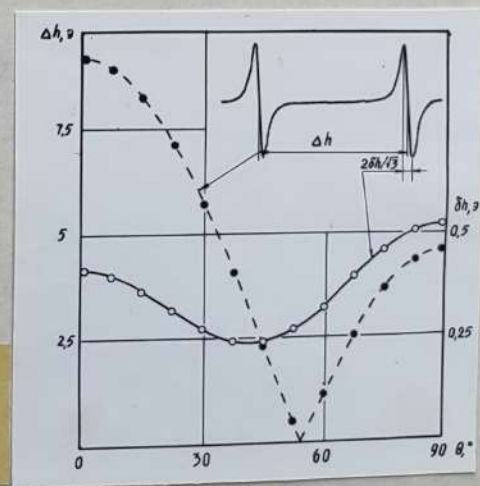
Решение этой задачи основано на строгом учете молекулярной динамики и протонной разупорядоченности в реальной структуре кристалла. Применение предложенного метода к структуре эдингтонита устраняет противоречия в существующих данных о величинах межпротонных расстояний. При последовательном учете всех вкладов найдено, что "деформация" связей и валентных углов является только кажущейся и обусловлена аномальными либрациями (ориентационной разупорядоченностью) одной из молекул в элементарной ячейке. С использованием предложенного метода из двух независимых определений можно с высокой точностью определить два структурных параметра – межатомные расстояния и углы либраций.

Разработана техника определения степени неоднородности амплитуд либраций в разупорядоченных кристаллах. На примере эдингтонита показано, что мгновенные амплитуды углов либраций молекул в соседних ячейках различаются почти в два раза для молекул одного структурного типа, тогда как для молекул другого структурного типа неоднородности колебаний не наблюдается. Обнаруженное явление неоднородной разупорядоченности сопоставляется с необычным поведением эдингтонита при понижении температуры – возникновением в нем несоизмерной структуры.

Ориентационные зависимости расщепления спектров ЯМР и ширины компонентов дублета в эдингтоните при 290 К. Ось вращения кристалла перпендикулярна H_0 и совпадает с $[011]$. θ – угол между H_0 и $[001]$.



Д.Ф.-м.н. С.П.Габуда





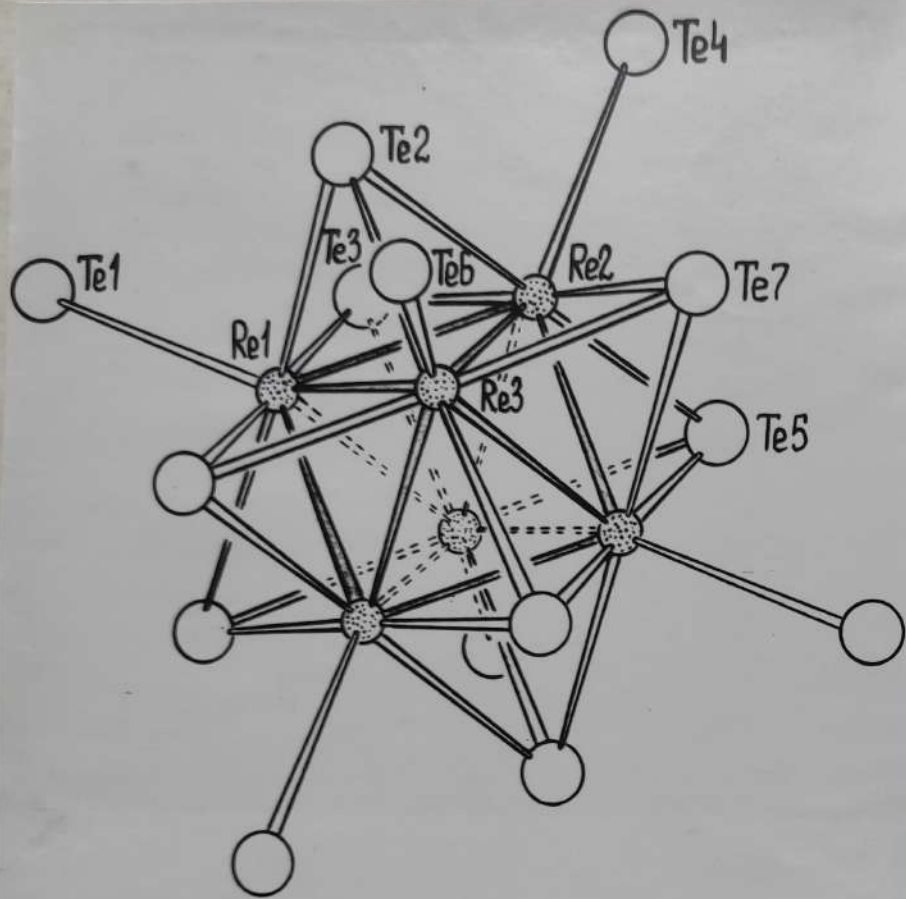
С.Г.Козлова

к.ф.-м.н. Н.К.Мороз



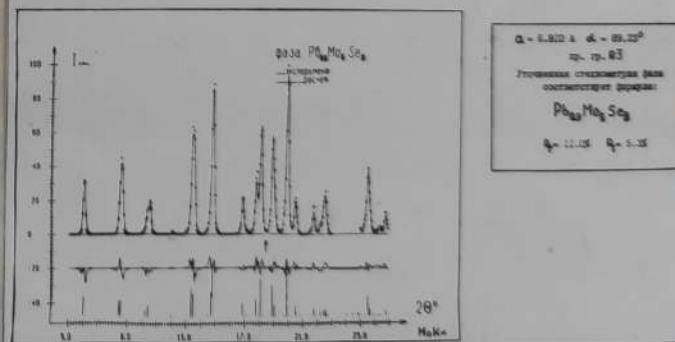
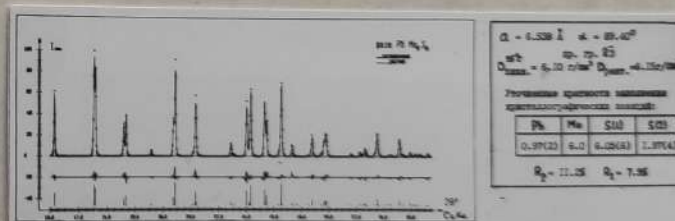
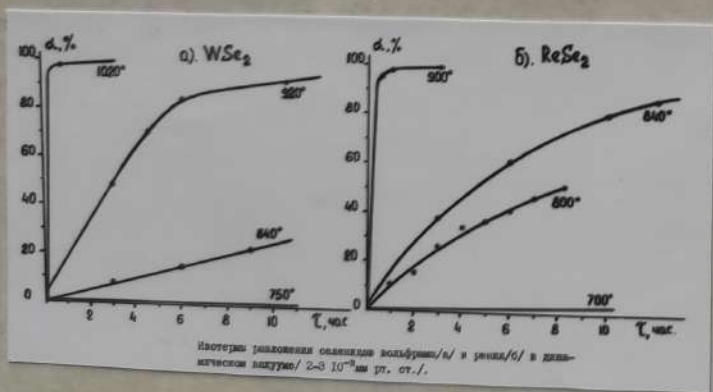
Н.К.Мороз, С.Г.Козлова, С.П.Габуда

КОНВЕРГЕНТНЫЙ МЕТОД ДЛЯ СТРУКТУРНЫХ
ЯМР И НЕЙТРОДИФРАКЦИОННЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ



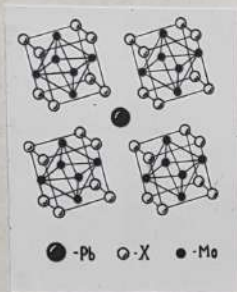
Халькогениды тугоплавких металлов кристаллизуются в самых разнообразных структурных типах, среди которых можно выделить кластерные структуры и структуры низкоразмерного характера – слоистые и квазиодномерные. Наибольший интерес представляют структуры кластерного типа. В работе проведено полное рентгеноструктурное изучение кластерного гексаэдрного теллурида рения, который можно описать кристаллохимической формулой $\{[Re_6Te_8]Te_6\}Te$.

Методами физико-химического анализа исследованы процессы взаимодействия и фазообразования в бинарных системах металл-халькоген. Изучены фазовые равновесия в таких системах и построены диаграммы фазовых равновесий в областях, богатых халькогеном. Полученные данные использованы для обоснования режимов синтеза халькогенидов различной стехиометрии. Исследована термическая диссоциация ряда высших халькогенидов. Изучены фазовые равновесия в тройной системе Pb-Mo-S при $1100^{\circ}C$, на основании чего проведена триангуляция системы. Предложены методы синтеза тройной фазы стехиометрического состава $PbMo_6S_8$, обладающей замечательными сверхпроводящими свойствами.





А.В.Мищенко



Изучены химические свойства ряда халькогенидов переходных металлов в реакциях с галогенами и галогенидами. Реакционная способность халькогенидов и состав продуктов реакций в значительной степени определяются особенностями кристаллической структуры исследованных веществ. Показано образование тройных фаз - халькогенгалогенидов, играющих существенную роль в газотранспортных процессах.

Разработаны методы получения монокристаллов халькогенидов ниобия, молибдена, вольфрама и рения с помощью химических газотранспортных реакций и в расплаве халькогенов. Синтезированные материалы нашли практическое применение: слоистые дихалькогениды применяются в качестве сухой смазки при штамповке деталей и изготовлении подшипников (завод бытовой химии, Новосибирск); соединение $RbMo_6S_8$ используется для создания сверхпроводящих пленок, работающих в сильных магнитных полях; ряд халькогенидов применяется в химических источниках тока (ГИПХ, Ленинград) и в качестве преобразователей солнечной энергии (ИОНХ АН УССР, Киев).

Т.М.Шукина,
к.х.н. В.Е.Федоров



В.Е.Федоров, А.В.Мищенко, Э.М.Логвиненко, И.В.Юшина,
В.П.Федин, Н.В.Подберезская
ХАЛЬКОГЕНИДЫ НИОБИЯ, МОЛИБДЕНА,
ВОЛЬФРАМА, РЕНИЯ

19 АПРЕЛЯ, ЧЕТВЕРГ, 10.00

1. **В.А.ЛОГВИНЕНКО, Л.И.МЯЧИНА, Г.В.ГАВРИЛОВА, Л.А.ШЕЛУДЯКОВА, З.А.ГРАНКИНА, М.Ю.КАМЕНЕВА, И.В.НИКОЛАЕВА, Г.Н.СЕДОВА**

Применение термического анализа в квазиравновесных условиях для изучения процессов термической диссоциации координационных соединений

2. **А.А.КАМАРЗИН**

Термодинамические свойства в гомологических рядах халькогенидов

3. **Я.В.ВАСИЛЬЕВ, Н.И.МАЦКЕВИЧ**

Теория линейных калориметрических систем

4. **В.Н.НАУМОВ, Н.А.НЕМОВ, В.В.НОГТЕВА, И.Е.ПАУКОВ**

Исследование термодинамики природных цеолитов методом низкотемпературной калориметрии

5. **В.Н.ВЕРТОПРАХОВ, Б.М.КУЧУМОВ, Е.Г.САЛЬМАН, В.А.САМОЙЛОВ, Е.М.УСКОВ**
Старение и нестабильность параметров сложных структур на основе кремния и арсенида галлия

19 АПРЕЛЯ, ЧЕТВЕРГ, 15.00

1. **Ю.Г.КРИГЕР, Н.К.МОРОЗ, А.М.ПАНИЧ, Е.В.ХОЛОПОВ**

Одномерный механизм неустойчивости изотропных кристаллов

2. **Е.В.СОБОЛЕВ, Б.А.КОЛЕСОВ**

Алмаз как материал для спектроскопии комбинационного рассеяния света

3. **Е.Б.АМИТИН, В.Г.БЕССЕРГЕНЕВ, Ю.А.КОВАЛЕВСКАЯ, И.Е.ПАУКОВ**

Обнаружение вихревой фазы в диспрозии и тербии

4. **Ю.И.ВЕСНИН**

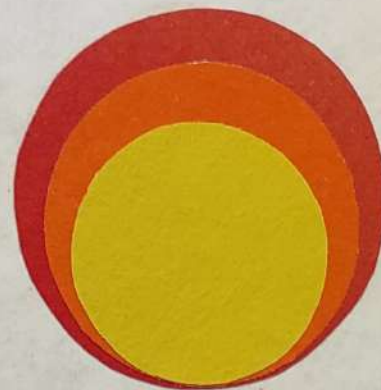
О "соединениях" А15. Идеи Н.С.Курнакова в развитии представлений о природе интерметаллических фаз.

5. **Я.А.КРАФТМАХЕР**

Релаксационный эффект в высокотемпературной теплоемкости металлов

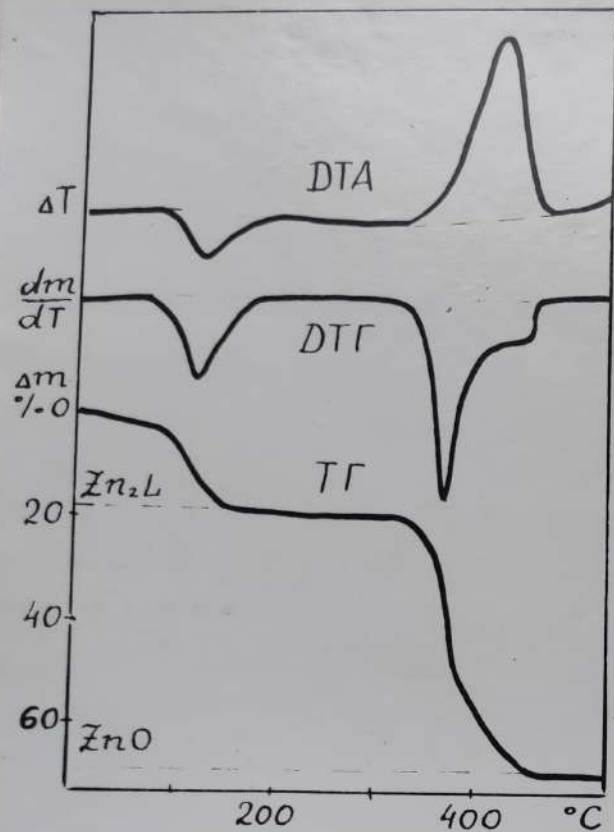


Д.Х.Н. Ф.А.Кузнецов



к.т.н. Б.М.Аюпов



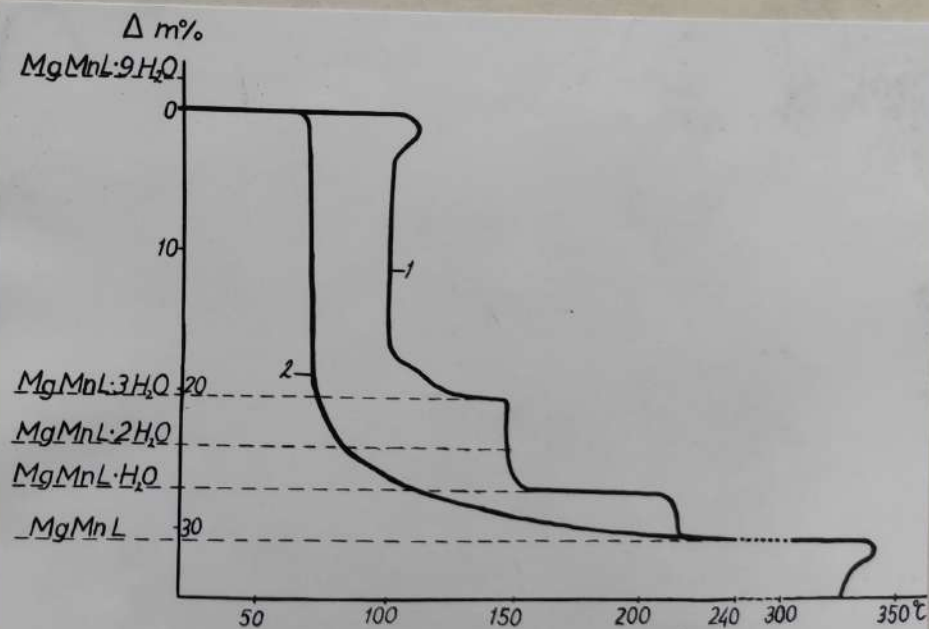


Термический анализ при линейном нагреве недостаточно информативен

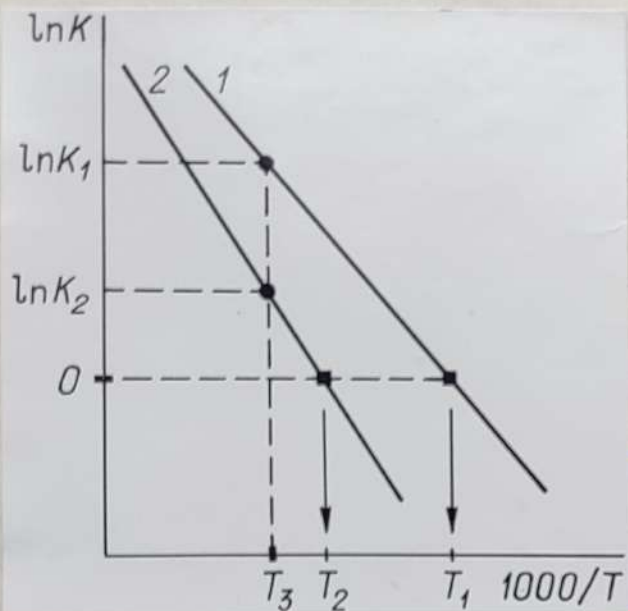
Проанализирована физико-химическая информативность метода квазиравновесной термогравиметрии. Показаны возможности и особенности его применения при изучении процессов термического разложения координационных соединений. Изучены процессы термической диссоциации антра-ацито-комплексов, комплексов гидразина, анилина и его производных; реакции дегидратации и дегидроксилирования ряда минералов группы глауконита.

Показана возможность использования метода для построения рядов термодинамической устойчивости соединений в однотипных процессах термической диссоциации. Изучены некоторые двухстадийные реакции с необратимой второй стадией.

Для минералов группы глауконита показано, что структуры конечных окисных фаз (после дегидратации и дегидроксилирования) различны при "быстрой" дегидратации и при дегидратации в квазиравновесных условиях. Это связано с влиянием чисто кинетических факторов термолита, приводящих (по правилу Освальда) к кинетически заторможенным, а не равновесным фазам.



При дегидратации комплекса ЭДТА $MgMnL \cdot 9H_2O$ в квазиравновесных условиях фазы тригидрата и моногидрата устойчивы лишь при $P_{H_2O} \approx 1$ атм. 1 - 1 атм, 2 - 0,05 атм.



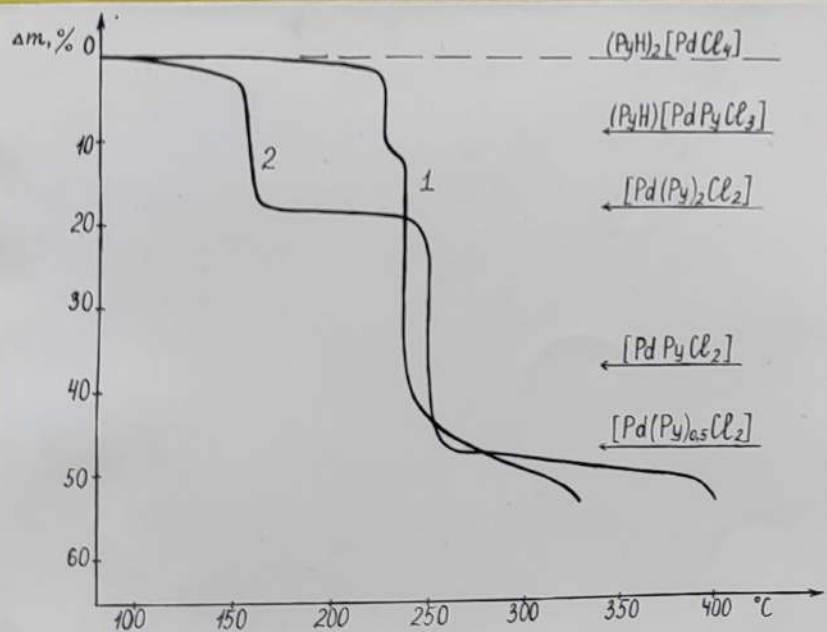
Для построения рядов термодинамической устойчивости сравнивают температуры достижения одинаковой константы равновесия ($K = 1$)

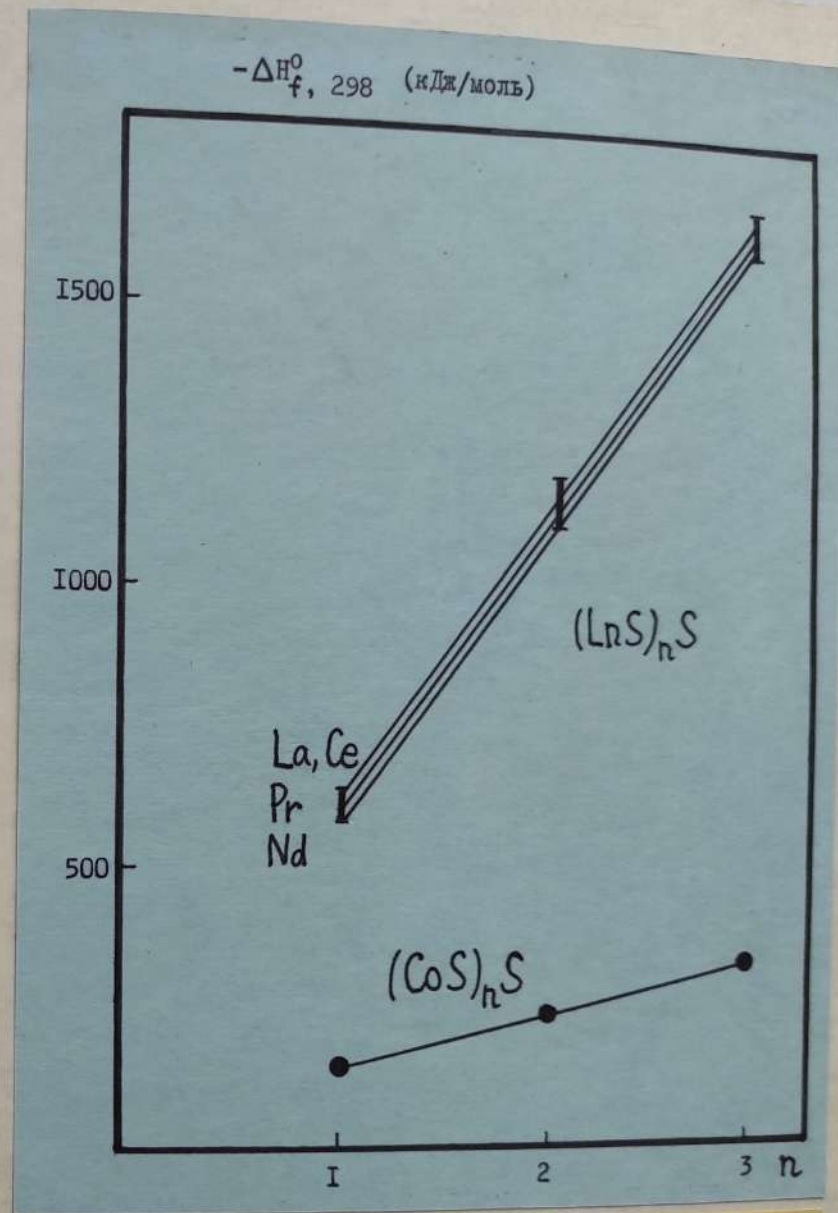
В.А.Логвиненко, Л.И.Мячина, Г.В.Гаврилова, Л.А.Шелудякова,
Э.А.Гранкина, М.Ю.Каменева, И.В.Николаева

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА
В КВАЗИРАВНОВЕСНЫХ УСЛОВИЯХ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ
ПРОЦЕССОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ
КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

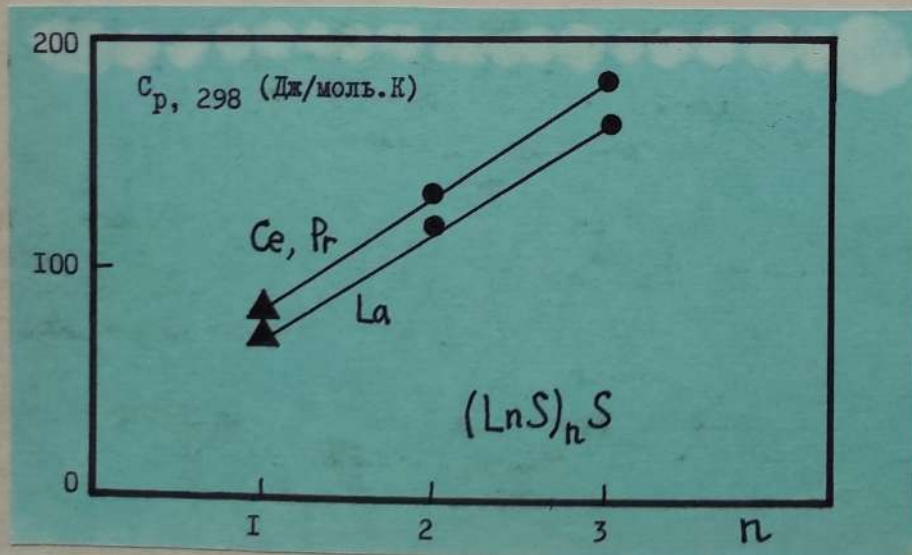
к.х.н. В.А.Логвиненко

В реакции Андерсоновской перегруппировки в квазиравновесных условиях монозамещенный комплекс устойчив только при $p_{Py} \approx 1$ атм.
1 - 1 атм, 2 - 0,05 атм.





Энтальпия образования сульфидов РЗЭ и кобальта



Теплоемкость сульфидов РЗЭ



к.х.н. А.А.Камарзин



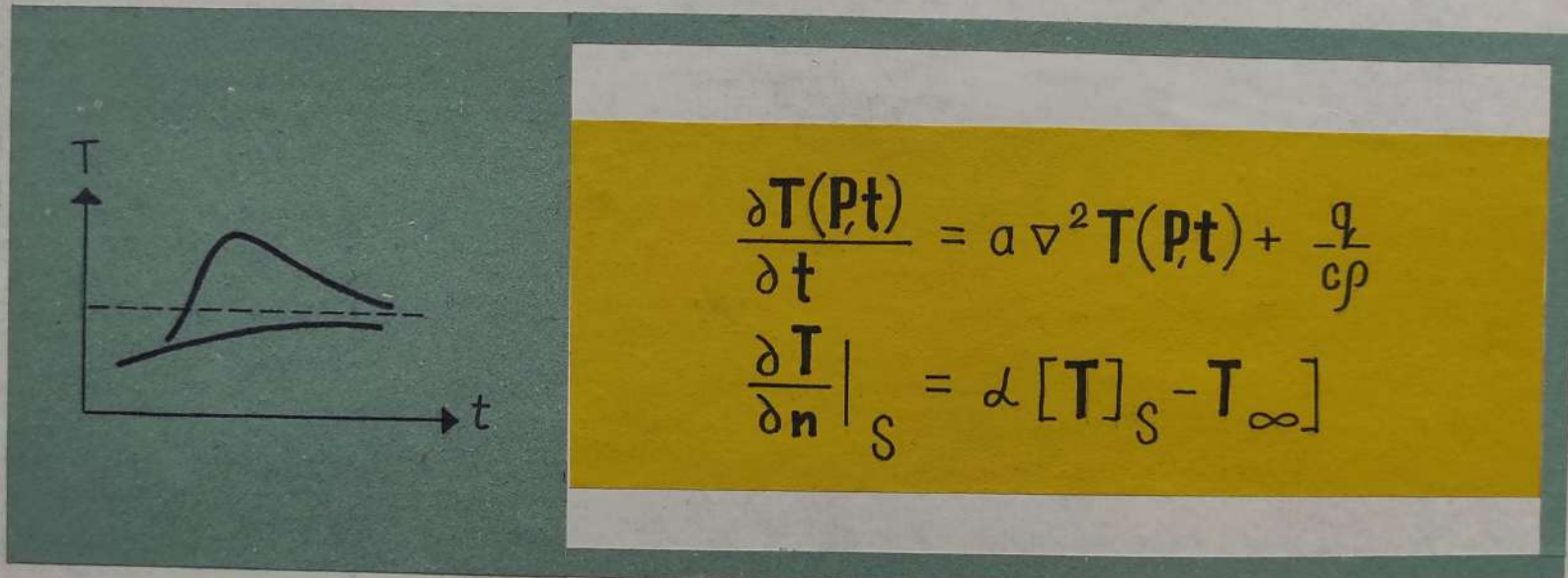
С целью расширения области состава исследуемых фаз и нахождения корреляции между строением халькогенидов и их энергетическими характеристиками рассматриваются термодинамические свойства оксидных и сульфидных фаз некоторых металлов в известных рядах (оксиды титана, ванадия, празеодима) и впервые выявленных гомологических рядах (оксиды марганца, свинца, сульфиды РЗЭ).

Получены прямолинейные зависимости $\Delta H_f^0, 298 = F(n)$ и $C_p, 298 = F(n)$ для гомологических рядов оксидов и сульфидов некоторых металлов. Показана существенная роль халькогенидных фрагментов-радикалов в образовании любого члена гомологического ряда. Результаты не противоречат выдвинутому ранее представлению о радикальном строении сульфидных соединений РЗЭ.

На основе выявленных закономерностей предсказаны отсутствующие в литературе значения некоторых термодинамических свойств полисульфидов РЗЭ.

А.А.Камарзин

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
В ГОМОЛОГИЧЕСКИХ РЯДАХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ



$$Q(P_q) = \Delta T_{и} (P_t) R^{-1} U_K^{-1} (P_t, P_q)$$

Q - полное количество тепла; $\Delta T_{и}$ - исправленный подъем температуры;
 R - темп охлаждения; U_K - установившаяся температура



к.х.н. Я.В.Васильев

Я.В.Васильев, Н.И.Мацкевич

ТЕОРИЯ ЛИНЕЙНЫХ КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИХ СИСТЕМ

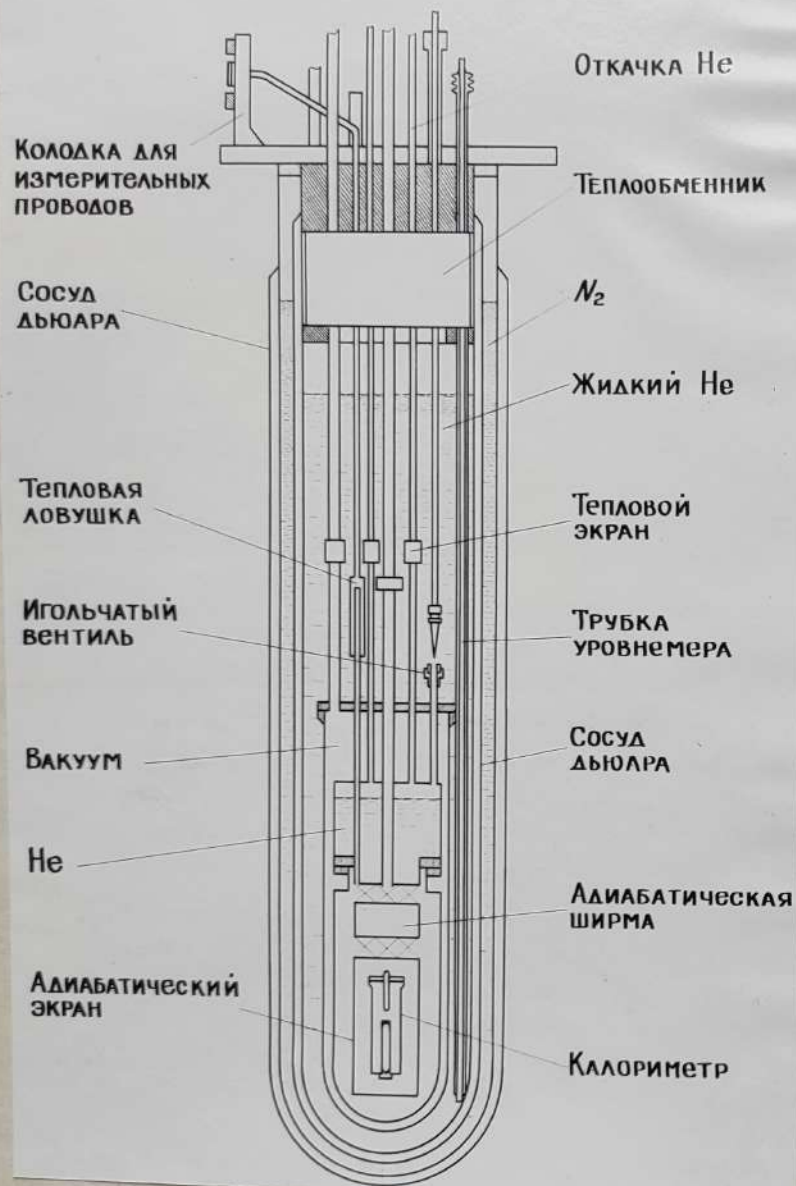
Дается теоретическое обоснование метода теплового эквивалента для калориметров, которые можно рассматривать как совокупность теплопроводящих тел, обменивающихся теплом по закону Ньютона. В этом случае калориметр представляет собой линейную систему по отношению к тепловым и температурным воздействиям, что позволяет выявить ряд важных свойств калориметров не зависящих от их конкретной структуры.

Вывод основных соотношений теории проведен на основе метода функций Грина. Результаты теории применены, в основном, к анализу тепловых погрешностей калориметров с изотермической и адиабатической оболочкой. Если калориметр в начальном и конечном периодах опыта находился в регулярном тепловом режиме, то исправленный подъем температуры пропорционален общему количеству теплоты, выделившейся или поглощенной в калориметре, и не зависит от формы кривой тепловыделения.

Тепловой эквивалент зависит от положения источника тепла и термоприемника, а также от условий теплообмена, причем для учета пространственного распределения источника тепла и термоприемника достаточно решить стационарную тепловую задачу. При изменении условий теплообмена, кроме этого, необходим расчет темпа охлаждения калориметра. Можно подобрать такое расположение термоприемника, что условия теплообмена не будут влиять на величину теплового эквивалента.

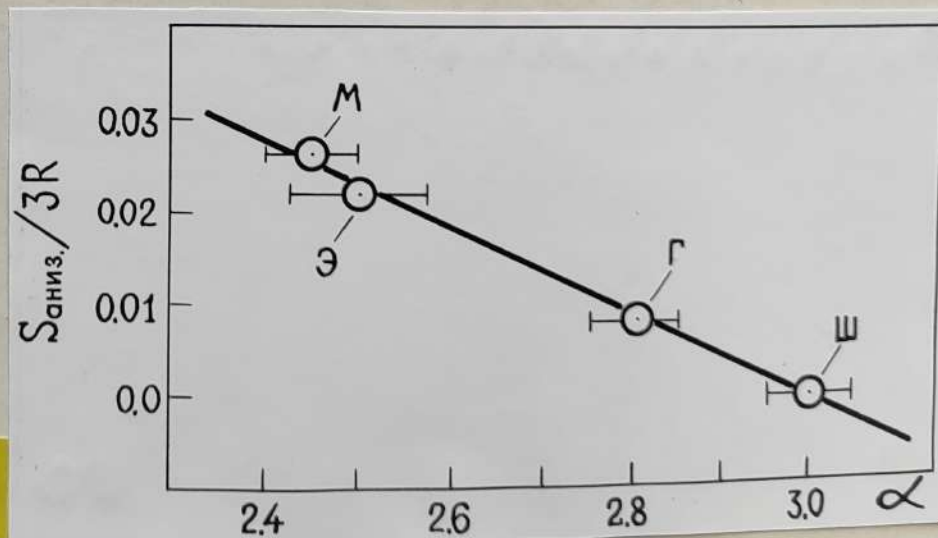
Выводы теории иллюстрируются на конкретных примерах.

СХЕМА КРИОСТАТА



Д.Х.Н. И.Е.Пауков, В.Н.Наумов, к.ф.-м.н. Н.А.Немов

Избыточная энтропия цеолитов как функция $\langle \alpha \rangle$.
 М - морденит, Э - эдингтонит, Г - гейландит, Ш - шабазит



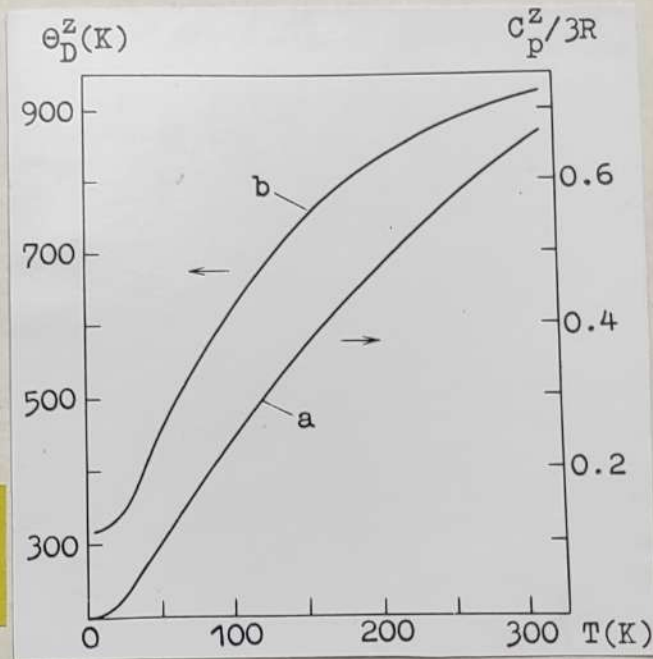
В.Н.Наумов, Н.А.Немов, В.В.Ногтева, И.Е.Паунов

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ ПРИРОДНЫХ
ЦЕОЛИТОВ МЕТОДОМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ
КАЛОРИМЕТРИИ

В.Н.Наумов



Температурная зависимость универсальной функции теплоемкости (а) и дебаевской температуры (б).

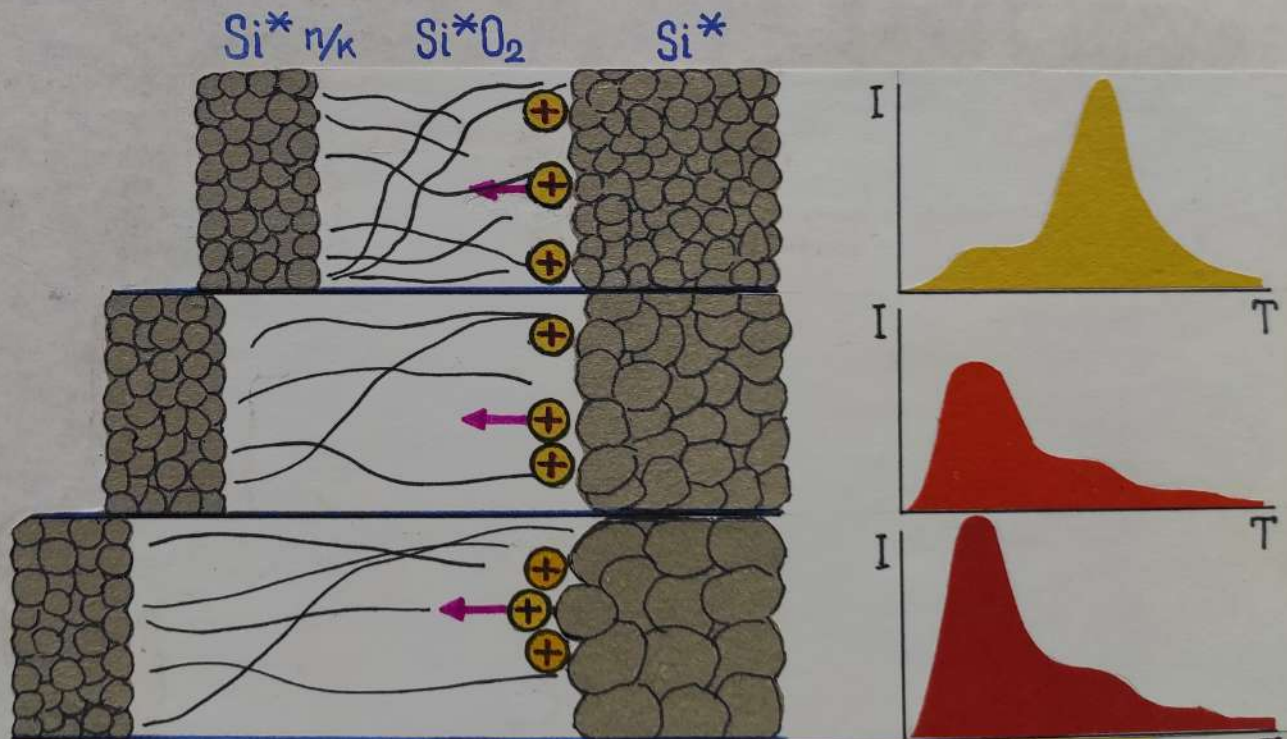
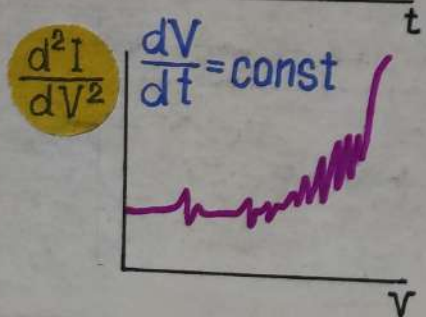
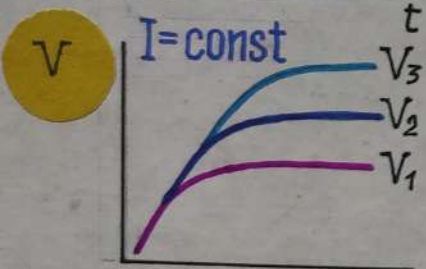
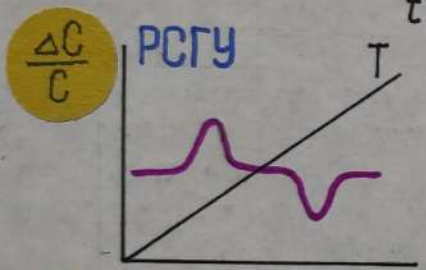
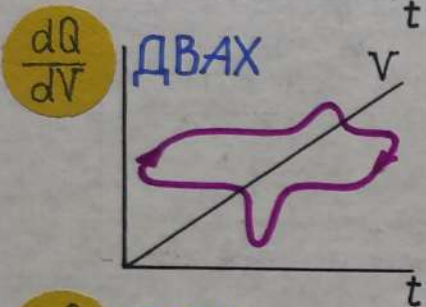
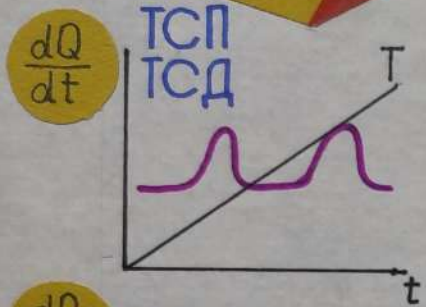


Создана установка для измерений теплоемкости в интервале температур 1,7-320 К. По точности измерений она превосходит установку, аттестованную в СССР в качестве образцовой. Разработана разборная калориметрическая ампула, позволяющая существенно расширить круг исследуемых веществ, в частности проводить исследования цеолитов.

Впервые измерена теплоемкость природных цеолитов. Их каркасные структуры имеют разную степень анизотропии: морденит и эдингтонит - "цепочечные", гейландит - "слоистый", шабазит - не имеет ярко выраженной анизотропии. Теплоемкости всех изученных цеолитов, рассчитанные на моль, в интервале температур 70-320 К описываются одной универсальной функцией. Рассмотрение особенностей кристаллической структуры цеолитов позволяет считать, что совпадение зависимостей $C_p(T)$ в абсолютной шкале температур в области $T > 70$ К (далекой от области выполнения закона Дюлонга-Пти) закономерно для всех цеолитов. Эта универсальная зависимость позволяет рассчитать регулярные значения термодинамических функций для любого цеолита.

Обнаружена корреляция термодинамических характеристик цеолитов при $T < 70$ К со степенью макроанизотропии их кристаллической структуры.

МЕТОДИКИ



Влияние времени окисления на спектр токов ТсД в термической двуокиси кремния, полученной окислением поликристаллического кремния. $E_{пол} = 2,5 \cdot 10^6$ В/см



к.ф.-м.н. В.Н.Вертопрахов

В.Н.Вертопрахов, Б.М.Кучумов, Е.Г.Сальман, В.А.Самойлов, Е.М.Усков

СТАРЕНИЕ И НЕСТАБИЛЬНОСТЬ ПАРАМЕТРОВ
СЛОЖНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ КРЕМНИЯ
И АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ

Изучены процессы старения и нестабильности в МДП-структурах, р-р переходах на основе кремния, барьерах Шоттки на арсениде галлия. Использовались чувствительные дифференциальные методы: термостимулированная поляризация и деполяризация, динамические вольт-амперные характеристики, нестационарная емкостная спектроскопия глубоких уровней. Каждый метод имеет свои области применения и ограничения, но всегда при низких температурах (ниже 300 К) получается информация преимущественно об электронных, а при повышенных температурах - и об ионных процессах.

Рассмотрено строение слоев двуокиси кремния на кремнии и процессы электрической релаксации в таких структурах, анализируются причины нестабильности параметров МОП-структур и пути ее уменьшения.

Изучены особенности ионного дрейфа в слоях двуокиси кремния, выращенных на поликристаллическом кремнии и влияние отжига на перестройку структуры в пиролитически образованных слоях фосфоросиликатного стекла, что в конечном итоге сказывается на стабилизации электрических параметров интегральных схем.

Предложена новая экспрессная методика неразрушающего контроля тонких диэлектрических слоев МДП-структур. Проведены измерения второй производной вольт-амперной характеристики р-р переходов на кремнии. Получены данные о неоднородности распределения лавинного пробоя по площади перехода и стабильности параметров транзисторов и стабилитронов.

Проведены исследования влияния режимов отжига на параметры глубоких центров в арсениде галлия. Установлено, что отжиг приводит как к изменению концентрации некоторых центров, так и появлению новых.

Материалы работы используются на предприятиях Новосибирска - ОКБ НЭПП ПО "Изомер" и НПО "Восток".

НЕУСТОЙЧИВОСТЬ КВАЗИОДНОМЕРНОЙ ЦЕПОЧКИ АТОМОВ В TiHF_2

Е. В. Холопов, А. М. Панич, Н. К. Мороз, Ю. Г. Кригер

Методами стационарной и импульсной ЯМР-спектроскопии изучены особенности поведения квазиодномерной цепочки в TiHF_2 , состоящей из чередующихся атомов металла и неметаллов с перекрывающимися электронными оболочками. Обнаружены косвенные обменные взаимодействия между ядрами таллия в цепочке, осуществляющиеся через электронную оболочку иона HF_2^- . Обнаружена структурная неустойчивость в квазиодномерной системе, приводящая к фазовому переходу с удвоением периода. В качестве механизма неустойчивости обсуждается парное взаимодействие между атомами таллия в цепочке (через бифторид-ион) с выпуклой формой зависимости от расстояния.

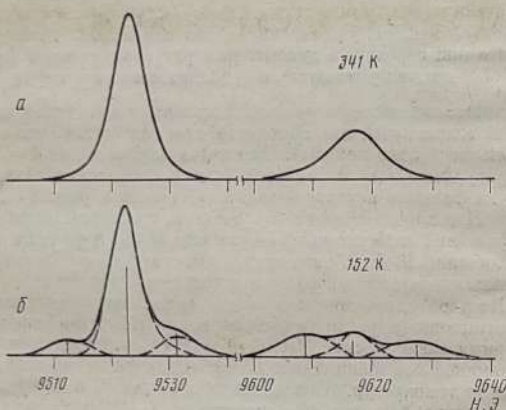


Рис. 3

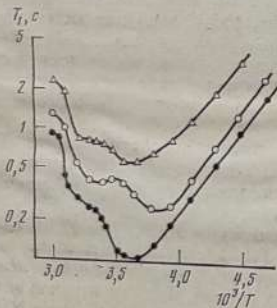


Рис. 4

Рис. 3. Спектры поглощения ЯМР ^{203}Tl и ^{205}Tl поликристаллического TiHF_2 в поле 9,6 кЭ. Вертикальные линии – рассчитанный спектр системы обменно-связанных пар спинов двух изотопов для $J=46,2$ кГц

Рис. 4. Температурная зависимость времен релаксации ядер ^{49}F , ^{203}Tl и ^{205}Tl в TiHF_2 (○ – Tl, ● – F, △ – H)



к.ф.-м.н. Е.В.Холопов, к.ф.-м.н. Ю.Г.Кригер

Solid State Communications, Vol. 47, No. 3, pp. 187–190, 1983.
Printed in Great Britain.

0038–1098/83 \$3.00 + .00
Pergamon Press Ltd.

INSTABILITY OF THE UNIFORM ATOMIC CHAIN WITH A CONVEX INTERATOMIC POTENTIAL

E.V. Kholopov

The Institute of Inorganic Chemistry of the Siberian Division of the Academy of Sciences of the USSR,
630090, Novosibirsk, U.S.S.R.

(Received 1 February 1983 by G.S. Zhdanov)

The cooperative character of the instability in a chain with a convex interatomic potential is shown. The low-temperature thermodynamics of such a chain is investigated. The interaction between such chains as a cause of the phase transition accompanied by doubling the lattice period in TiHF_2 is discussed.



к.ф.-м.н. А.М.Панич



Методами стационарной и импульсной ЯМР-спектроскопии изучена система непроводящих цепочек в бифториде таллия, состоящих из чередующихся атомов металла и неметалла. Анализ спектров ядер таллия показывает, что ниже 315 К в одномерной системе возникает модуляция констант обменного взаимодействия, вызванная поочередной вариацией расстояний таллий-таллий в цепочке. Этот процесс приводит к появлению в структуре двух неэквивалентных ионов HF_2^- и проявляется также в различии частот их 180-градусной реориентации. Таким образом, в одномерной цепочке атомов в бифториде таллия ниже 315 К возникает неустойчивость, приводящая к переходу с удвоением периода.

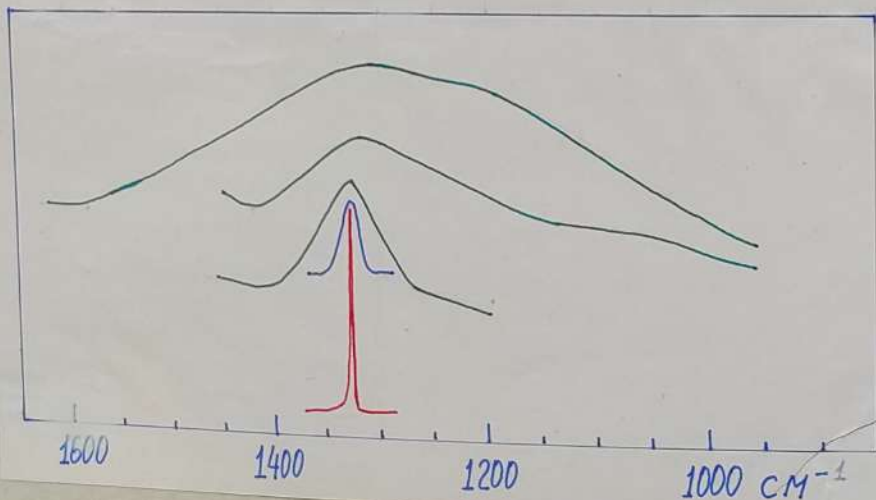
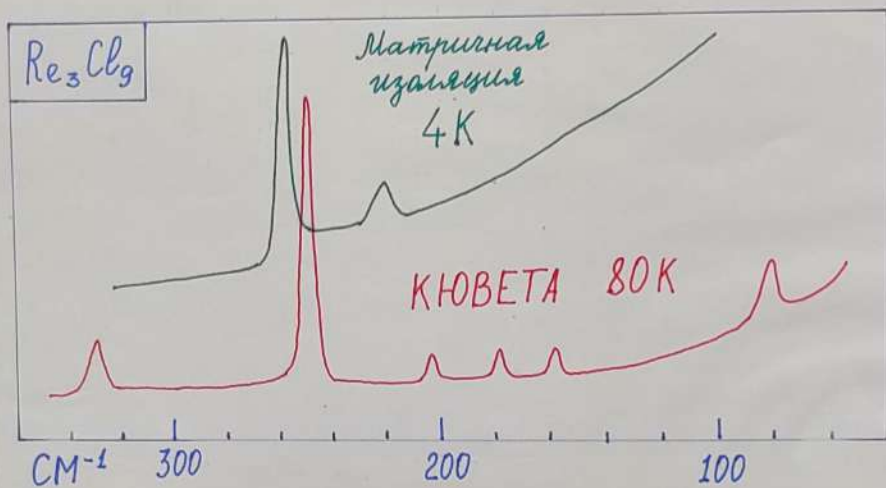
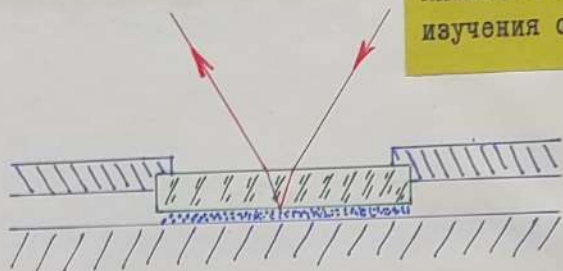
В качестве механизма неустойчивости рассмотрено парное взаимодействие притяжения между атомами таллия через бифторид-ион с выпуклой формой зависимости его от расстояния. Получены критические параметры неустойчивости в зависимости от длины цепочки. Развито термодинамическое описание поведения цепочки в низкотемпературной области, которое определяется энергетикой доменных границ. При переходе происходит упорядочение антиферроэлектрического типа.

Рассмотренный механизм анизотропного парного взаимодействия обусловлен направленной мостиковой связью между атомами таллия, осуществляемой бифторид-ионом и ориентированной вдоль цепочки. На это указывает и некоторое растяжение бифторид-иона в структуре бифторида таллия по сравнению с другими бифторидами.

Ю.Г.Кригер, Н.К.Мороз, А.М.Панич, Е.В.Холопов

ОДНОМЕРНЫЙ МЕХАНИЗМ НЕУСТОЙЧИВОСТИ
ИЗОТРОПНЫХ КРИСТАЛЛОВ

Алмазная кювета для
изучения спектров КРС.



к.ф.-м.н. Б.А.Колесов, к.ф.-м.н. Е.В.Соболев

Полуширина линии в спектре КРС алмаза
может изменяться более чем на два порядка.

Е.В.Соболев, Б.А.Колесов

АЛМАЗ КАК МАТЕРИАЛ ДЛЯ СПЕКТРОСКОПИИ
КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

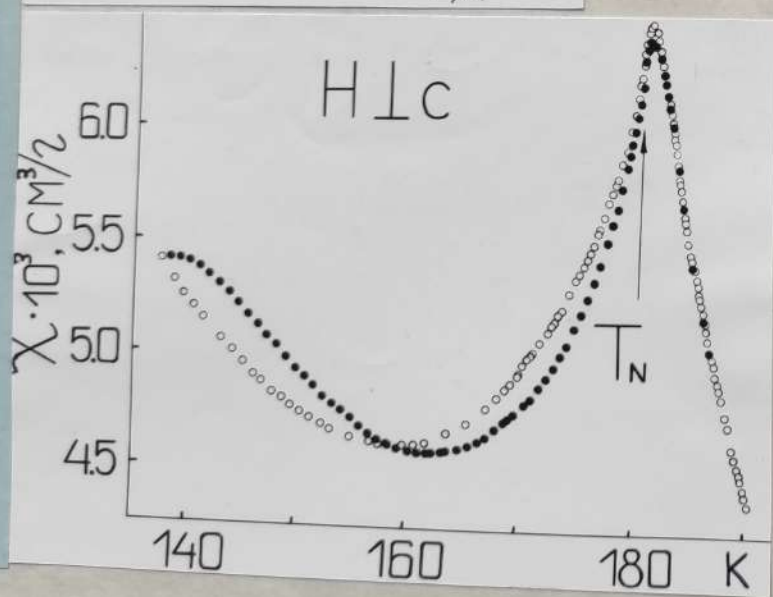
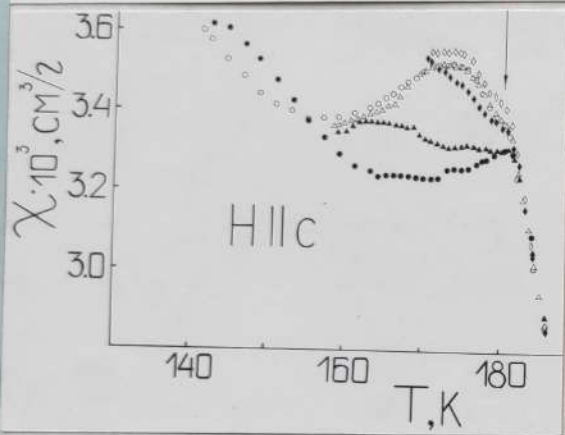
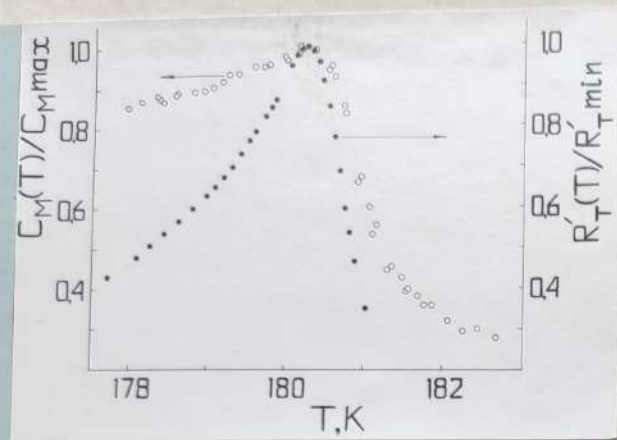
Изучено влияние элементов реальной структуры алмаза на характеристики собственного КР-спектра кристалла. Наличие в алмазе различных дефектов приводит к уширению разрешенной линии КР-спектра более чем на порядок. Этот эффект связан с полями напряжений, возникающими возле дефектов, так что кристалл можно представить совокупностью различным образом измененных фрагментов с несколько сдвинутыми частотами колебаний.

Если образец является поликристаллическим с примесью гексагональной фазы, степень уширения линии существенно возрастает (на два порядка), наблюдается появление дополнительных максимумов и смещение основного в низкочастотную область. В кластерном приближении сильное уширение является следствием увеличения набора искаженных фрагментов, в том числе сильно искаженных из-за трудностей сочетания двух фаз. Дополнительные максимумы прямо связаны с гексагональной фазой.

Бедность собственного КР-спектра совершенного алмаза в сочетании с высокой теплопроводностью позволила предложить его в качестве окна кюветы для исследования спектров КРС термически неустойчивых окрашенных порошков. С использованием такой кюветы изучены сотни соединений. Кювета, помещенная на хладопровод азотного или гелиевого криостата, позволяет фиксировать температуру даже в условиях значительных внутренних тепловыделений.



к.ф.-м.н. Е.В.Соболев



Изложены результаты исследования по обнаружению и исследованию возникновения вихревой фазы. Теория вихревой фазы разработана только для двумерной изотропной системы.

Экспериментальный материал получен в результате измерений теплоемкости, намагниченности и теплового расширения диспрозия и тербия. Использовался образец дважды дистиллированного диспрозия с содержанием примесей, значительно меньшим, чем в лучшем из образцов, известных по литературе. Для проверки влияния чистоты на характер особенности теплоемкости проводились измерения и с другим образцом, с большим содержанием примесей.

Поведение термодинамических свойств диспрозия вблизи точки Нееля (180 K) нельзя объяснить ни с точки зрения модели фазовых переходов II рода, ни предположением о фазовом переходе I рода. Аналогичные результаты получены для тербия. Полученные данные можно объяснить только возникновением ниже точки Нееля вихревой фазы.

В интервале около 10 K ниже точки Нееля магнитный момент при охлаждении из парамагнитной фазы существенно превышает момент, получаемый при нагревании; это свидетельствует о неплоской структуре вихревых конфигураций.

Согласно теории, в двумерной системе с осью симметрии 6-го порядка вихревая фаза при понижении температуры разрушается, а в системе устанавливается антиферромагнитный порядок. Измерения теплового расширения диспрозия показали отсутствие скачка объема в точке Нееля и скачок объема при 171 K; этот скачок воспроизводится при охлаждении из парамагнитной фазы, но отсутствует при подходе снизу, из геликоидальной фазы. Обнаружение второго фазового перехода при охлаждении соответствует теоретической модели, предсказывающей появление вихревой фазы как промежуточного состояния между разупорядоченной и геликоидальной фазами.



к.ф.-м.н. Е.Б.АМИТИН

Thermodynamic properties of dysprosium from 7 to 300 K

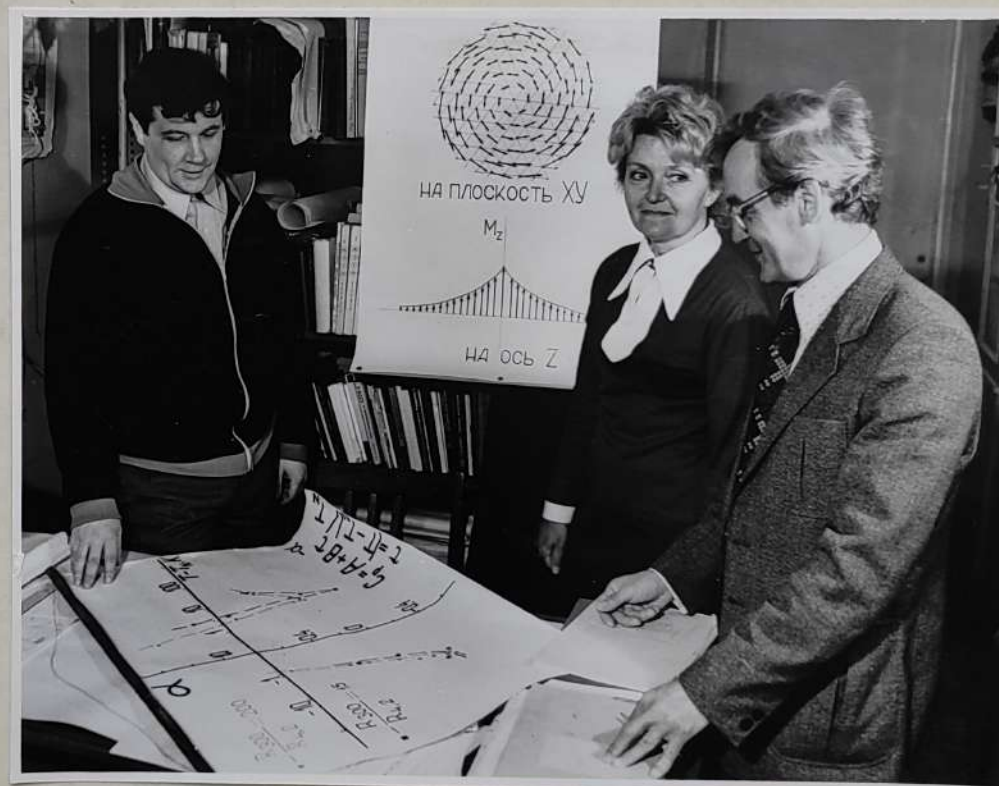
E. B. AMITIN, W. G. BESSERGENEV, Yu. A. KOVALEVSKAYA,
and I. E. PAUKOV

*Institute of Inorganic Chemistry, U.S.S.R. Academy of Sciences,
630090 Novosibirsk, U.S.S.R.*

(Received 12 May 1982; in revised form 9 August 1982)

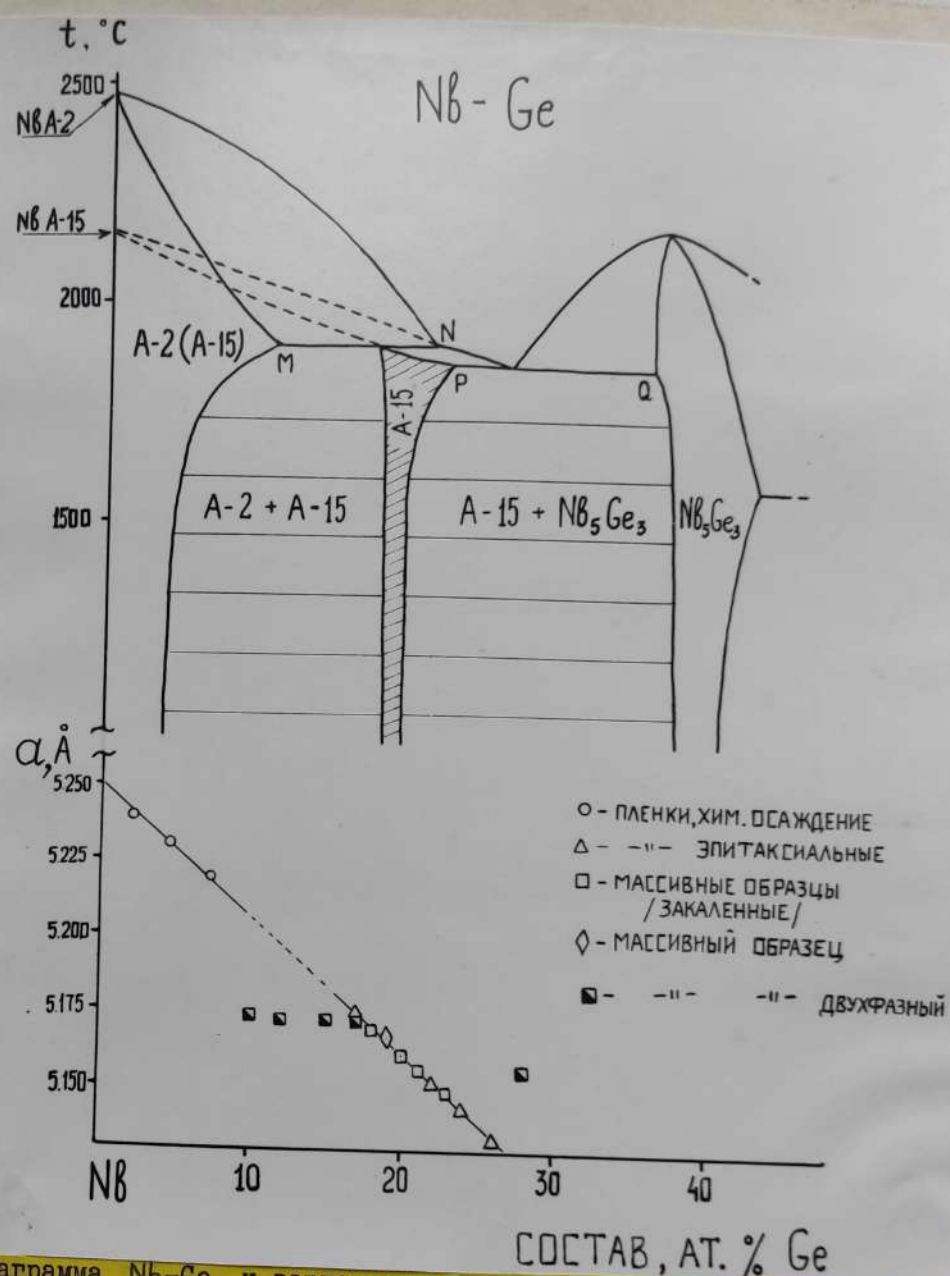
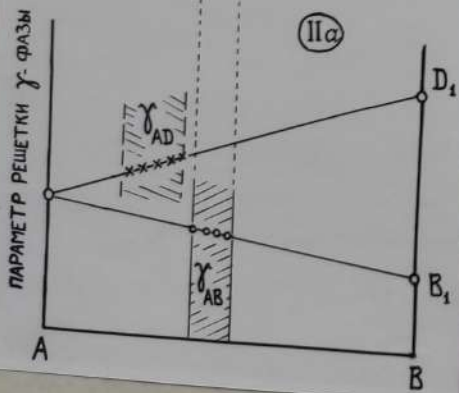
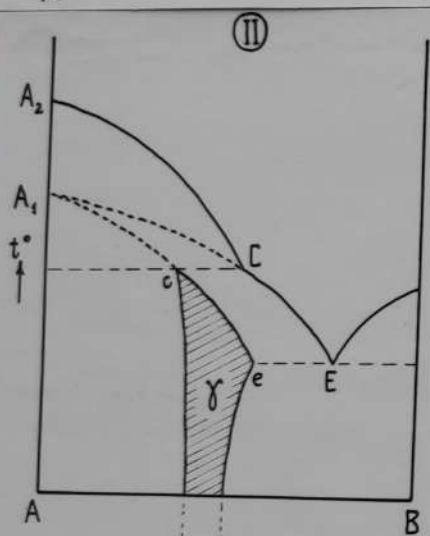
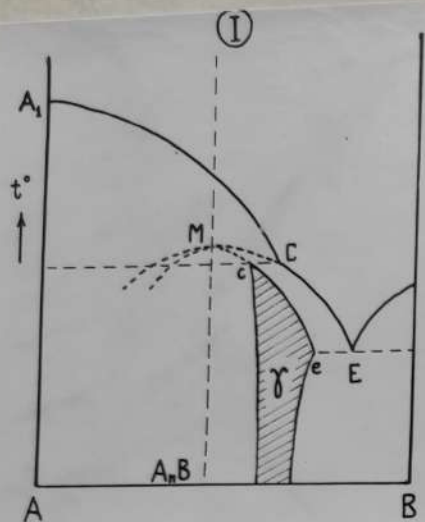
The heat capacity of high-purity dysprosium was measured over the temperature range 7 to 300 K by adiabatic calorimetry. Results of mass-spectroscopic and gas analyses as well as the ratio of resistivities $R(300\text{ K})/R(4.2\text{ K}) \approx 200$ confirmed the high quality of the sample. Values of thermodynamic functions have been calculated: $C_p(T)$, $S^\circ(T)$, $\{H^\circ(T) - H^\circ(0)\}$, and $-\{G^\circ(T) - H^\circ(0)\}/T$ at $T = 298.15\text{ K}$ are respectively $27.73\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, $75.55\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, $8973\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$, and $45.45\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. The phase transitions in dysprosium were found to be at 92.1 K and at 180.2 K. The influence of the purity of a sample on the thermodynamic functions is discussed.

В.Г.Бессергенов, к.ф.-м.н. Ю.А.Ковалевская, д.х.н. И.Е.Пауков



Е.Б.АМИТИН, В.Г.Бессергенов, Ю.А.Ковалевская, И.Е.Пауков

ОБНАРУЖЕНИЕ ВИХРЕВОЙ ФАЗЫ
В ДИСПРОЗИИ И ТЕРБИИ



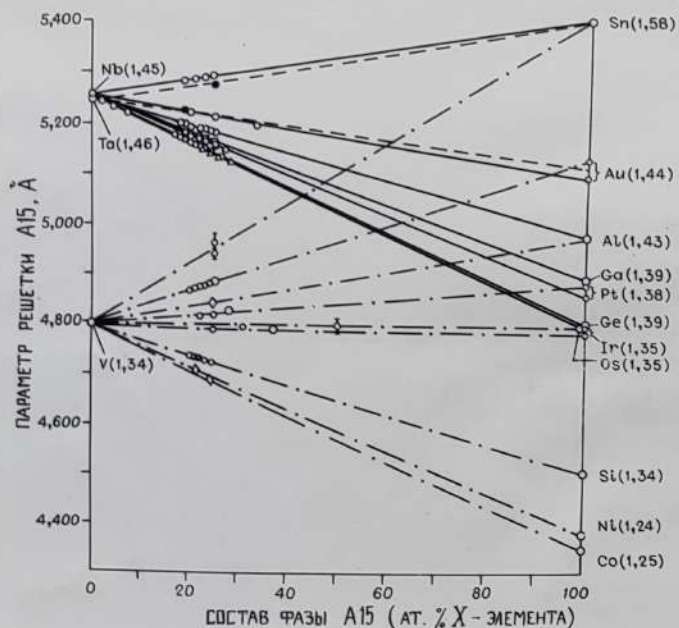
Фазовая диаграмма Nb-Ge и зависимость параметра решетки A15 от состава твердого раствора на основе метастабильной модификации ниобия

Диаграммы систем, рассмотренные Н.С. Курнаковым.
 I - система с соединением A_nB , II - система с твердым раствором на основе метастабильной модификации элемента A, IIIa - зависимость параметра решетки от состава для твердого раствора на диаграмме II.

Ю.И. Веснин

О "СОЕДИНЕНИЯХ" AI_5 . ИДЕИ Н.С. КУРНАКОВА
В РАЗВИТИИ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О ПРИРОДЕ
ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ

Рассмотрены экспериментальные данные о бинарных фазах со структурой типа AI_5 : фазовые диаграммы, зависимости параметра решетки от состава и другие. Показано, что согласно Н.С. Курнакову после обнаружения метастабильных модификаций со структурой AI_5 для ряда элементов необходимо рассматривать фазы AI_5 как твердые растворы замещения на основе метастабильной модификации соответствующего элемента. Для 21 элемента получены значения параметра решетки и атомного объема их модификаций AI_5 . Показана возможность вычисления атомных объемов и параметров решетки бинарных фаз AI_5 при отсутствии прямых экспериментальных данных. Сформулированы условия образования фаз AI_5 .



Зависимости параметра решетки от состава фаз AI_5 .
В скобках приведены атомные радиусы элементов.
Обозначения фаз: — — — V-X, ————— Nb-X,
- - - Ta-X



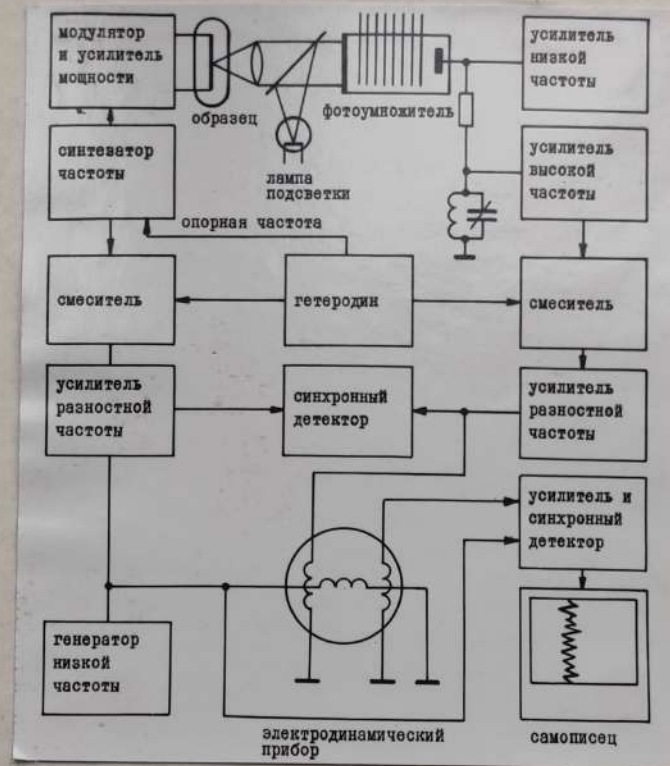
к.х.н. Ю.И. Веснин

Имеется немало аргументов в пользу высоких концентраций точечных дефектов в тугоплавких металлах, но все они являются косвенными. Прямым доказательством было бы наблюдение релаксационного эффекта в теплоемкости, связанного с конечным временем установления равновесной концентрации дефектов. Для этого нужны столь быстрые изменения температуры образца, чтобы концентрация дефектов не успевала следовать за температурой. Так, если измерять теплоемкость модуляционным методом при достаточно высокой частоте температурных колебаний, результат должен соответствовать теплоемкости бездефектного кристалла.

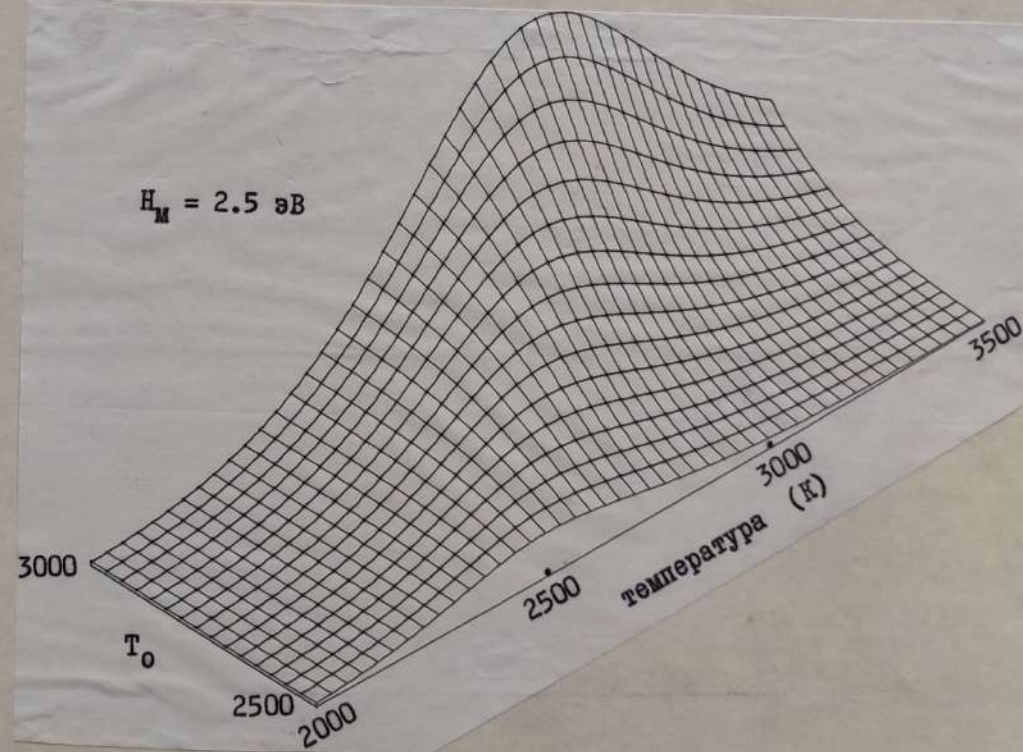
Работа посвящена развитию метода измерений высокотемпературной теплоемкости металлов при частотах колебаний температуры 10^5 - 10^6 Гц и наблюдению релаксационного эффекта в теплоемкости, связанного с конечным временем установления равновесной концентрации точечных дефектов. Метод основан на создании в образце одновременных колебаний температуры с высокой и низкой частотами; при этом непосредственно сравниваются величины теплоемкости, соответствующие этим частотам.

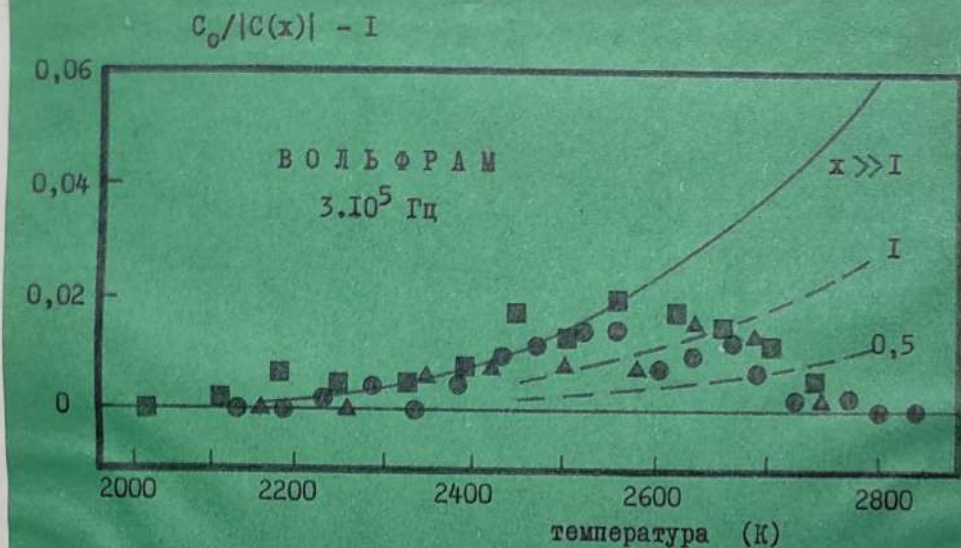
Величина и температурная зависимость релаксационного эффекта в теплоемкости платины и вольфрама подтверждают, что нелинейное возрастание теплоемкости при высоких температурах связано с образованием точечных дефектов. Время релаксации быстро уменьшается с ростом температуры: для вольфрама при температурах выше 2600 К оно становится менее 10^{-6} с. Это время относится к очень малым отклонениям от равновесия, так как высокочастотные колебания температуры не превышают 0,1 К. Малые времена релаксации могут указывать на присутствие междоузельных атомов.

Разработанный метод предназначен также для поисков релаксационных эффектов в теплоемкости, связанных, например, с растворением газов в металлах, упорядочением сплавов, фазовыми превращениями.



Блок-схема установки для релаксационных измерений теплоемкости





Релаксационный эффект в высокотемпературной теплоемкости вольфрама при частоте модуляции $3 \cdot 10^5$ Гц

Расчет релаксационного эффекта в теплоемкости вольфрама, связанного с конечным временем установления равновесной концентрации точечных дефектов. T_0 - температура, при которой $x = I$ (x - произведение частоты температурных колебаний на время релаксации)

Я.А.Крафтмахер

РЕЛАКСАЦИОННЫЙ ЭФФЕКТ
В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ
МЕТАЛЛОВ

Ya. A. Kraftmakher

Institute of Inorganic Chemistry, USSR Academy of Sciences,
Novosibirsk, (USSR)

Measurement of Relaxation Effects in Specific Heat

The modulation method for measuring specific heat allows to change the frequency of the temperature oscillations and therefore it is quite suitable for searching relaxation effects in specific heat. Such effects cause changes in the amplitude and in the phase of the temperature oscillations.

Frequency transformation and phase-sensitive detection proved to be the most successful method for measurements at high modulation frequencies. The temperature oscillations of the sample are registered with a photomultiplier. A modulated high-frequency current passing through the sample causes simultaneous low-frequency and high-frequency temperature oscillations. For observing the relaxation effects it is enough to compare the temperature oscillations at two frequencies when the mean temperature is gradually changed. The phase measurements are carried out with a special scheme employing the electrodynamicometer as a multiplier. For tungsten wire samples 0.01 mm thick at the modulation frequency $3 \cdot 10^5$ Hz the resolution is 1% of the amplitude and 0.2° of the phase of the temperature oscillations.

In the high-temperature specific heat of tungsten a relaxation effect has been observed, probably connected with the vacancy formation in the crystal lattice.

Д.Ф.-м.н. Я.А.Крафтмахер



20 АПРЕЛЯ, ПЯТНИЦА, 10.00

1. В.Г.ТОРГОВ, М.Г.ДЕМИДОВА, М.К.ДРОЗДОВА, З.А.ЛАРИОНОВА, Л.Я.МАРОЧКИНА, Р.С.ШУЛЬМАН
Экстракция металлов ароматическими и непредельными углеводородами

2. В.Г.ТОРГОВ, И.Г.ЮДЕЛЕВИЧ, Т.М.КОРДА, Л.В.ЗЕЛЕНЦОВА, Г.А.ВАЛЛ, А.Н.ГЛИНСКАЯ
Комплекс методов определения и анализа золота на основе экстракции органическими сульфидами

3. С.Н.ИВАНОВА, И.А.ДРУЖИНИНА, Г.И.ПЛОТНИКОВА, А.П.ЗУБАРЕВА, Т.М.КОРДА
Экстракционное разделение платиновых металлов

4. И.М.ИВАНОВ, В.П.ЗАЙЦЕВ, В.Ф.ИГНАТЕНКО
Разработка экстракционной технологии извлечения и аффинажа вольфрама

5. Л.Э.ГОРШ, А.Н.КАНЕВ, С.В.БОРИСОВ, Ф.А.КУЗНЕЦОВ
Физико-химическое исследование окта (органилсилсесквиоксанов)

20 АПРЕЛЯ, ПЯТНИЦА, 15.00

1. П.И.ВАДАШ, Л.Я.РЫБАК, Л.А.ВОЛОСАТОВА, Л.И.АВЕРКОВА, А.В.ВЕЛИЧКО
Система управления базой данных "ИНХ" и ее применение

2. В.А.ВАРНЕК, Л.Н.МАЗАЛОВ, В.Е.ДЬЯКОВ, Ю.П.КОРЮКОВ
Применение мессбауэровской спектроскопии для решения химических задач оловопроизводства

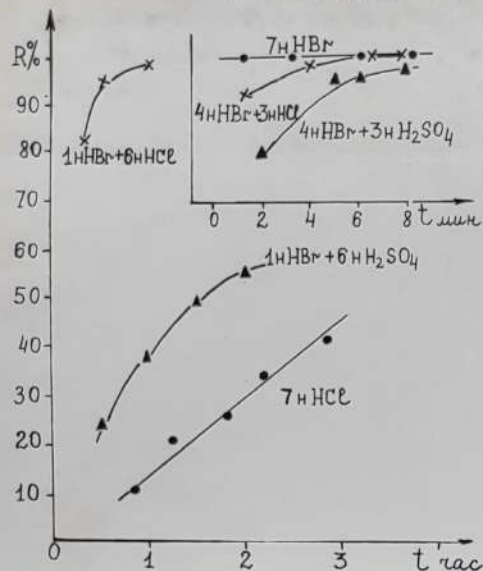
Доклады, занявшие первые места на конференции молодых ученых

Ученый секретарь к.х.н. В.Н.Любимов



Д.Ф.-м.н. Э.В.Матизен

ЭКСТРАКЦИЯ СЕЛЕНА АЛКЕНАМИ



ИК-спектры ($\nu, \text{см}^{-1}$)

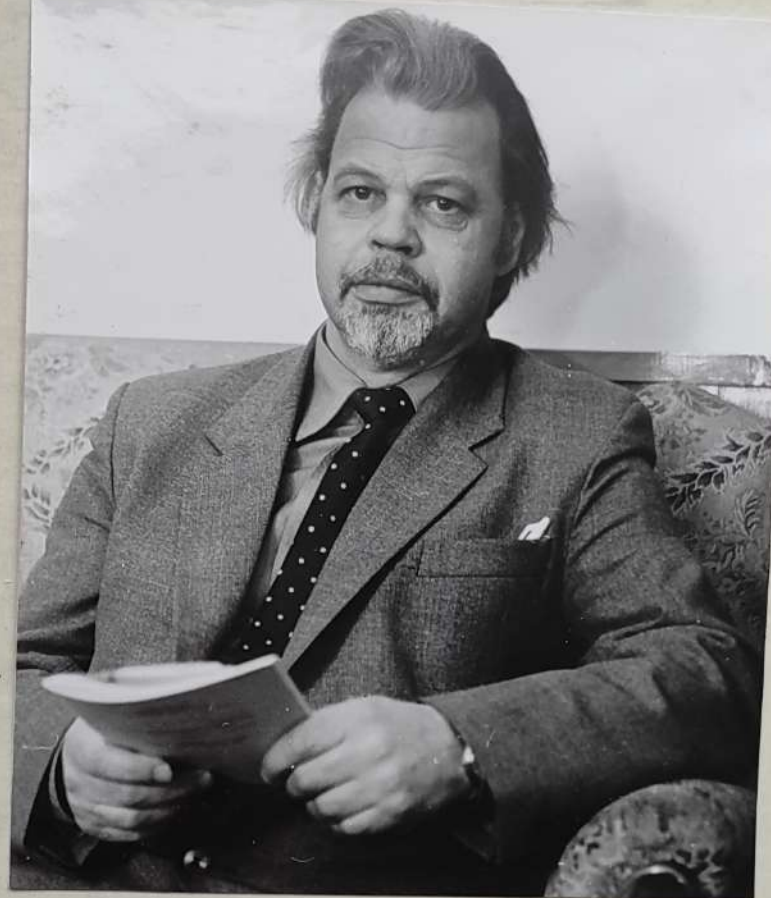
Соединение	C=C	C-Г	C-Se	Se-Г
$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{SeCl}_4$	-	615	645	215, 285
$\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{SeBr}_4$	-	530	640	185, 165

ЯМР-спектры (^{13}C)

$$\begin{array}{c} \Gamma \\ | \\ \text{R}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{Se} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \Gamma \end{array}$$

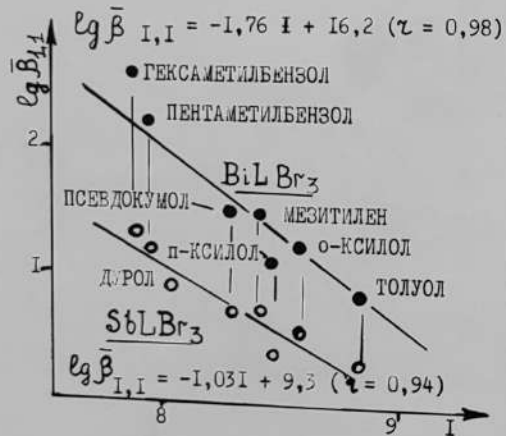
Соединение	δ_A, ppm	δ_B, ppm	$J_{^{13}\text{C}-^{77}\text{Se}}, \text{цз}$
$(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2\text{SeCl}_2$	56,4	68,4	57,5
$(\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{Br})_2\text{SeBr}_2$	48,1	66,0	54,3

ОТСУТСТВУЮТ СИГНАЛЫ, СООТВЕТСТВУЮЩИЕ УГЛЕРОДНЫМ АТОМАМ ПРИ ДВОЙНОЙ СВЯЗИ ($\delta = 110 - 140 \text{ppm}$)



Д.х.н. В.Г.Торгов

КОРРЕЛЯЦИИ МЕЖДУ КОНСТАНТАМИ УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСОВ И ПОТЕНЦИАЛАМИ ИОНИЗАЦИИ АЛКИЛБЕНЗОЛОВ



ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТ УСТОЙЧИВОСТИ ОТ АНИОНА

ХЛОРИД > БРОМИД > ИОДИД
И МЕТАЛЛА
ВИСМУТ > СУРЬМА > МЫШЬЯК

Предложен подход к рассмотрению экстракции молекулярных галогенидов элементов IА-УА подгрупп и тетраоксида осмия, основанный на характере влияния сольватирующих (E_T) и π -донорных (ПД) свойств органических растворителей и позволивший выделить три группы процессов: 1 - экстракция не зависит от E_T и ПД экстрагентов и количественно описывается в рамках теории регулярных растворов; 2 - экстракция определяется E_T алифатических углеводородов, логарифмы констант распределения линейно связаны с E_T ; 3 - экстракция π -донорными экстрагентами ароматического и непредельного строения.

На основе координационных представлений предложены не применявшиеся ранее классы π -донорных экстрагентов: алкилбензолы с числом заместителей 3-6, фенилзамещенные метана, линейные и конденсированные полиароматические соединения. С использованием определенных констант распределения

экстрагентов, молекулярных форм и π -комплексов рассчитаны энергии переосольватации всех форм, установлена связь констант экстракции с π экстрагентов и закономерности изменения экстракции с акцепторными свойствами молекулярных галогенидов элементов подгруппы мышьяка. Впервые установлено образование π -комплексов тетраоксида осмия с алкилбензолами, для которых энергии полос переноса заряда линейно связаны с π экстрагентов. Для π -доноров непредельного строения характерны образование металлоорганических соединений (галогениды селена и теллура), протекающее по правилу Марковникова, и присоединение тетраоксида осмия по двойной связи. Предложены способы ускорения образования и экстракции металлоорганических соединений введением бромид-ионов и использованием ароматических разбавителей. Установлены основные закономерности влияния строения олефина и природы разбавителя олефинов на кинетику экстракции тетраоксида осмия.

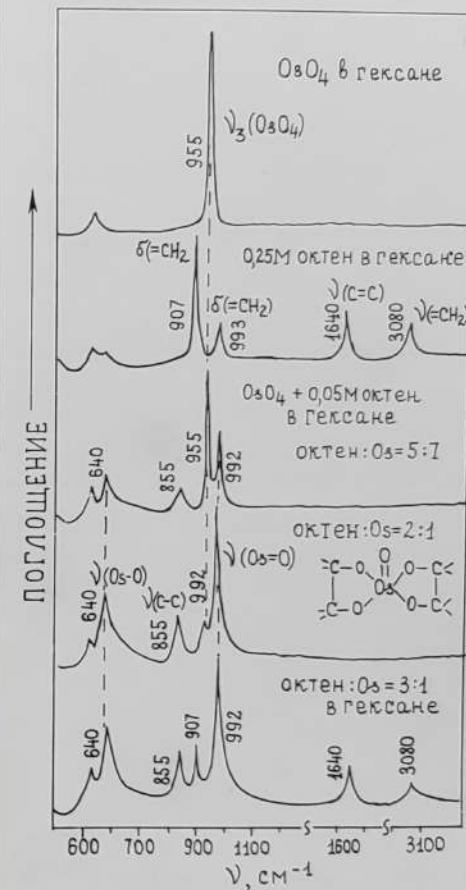
Предложенные классы экстрагентов моделируют ряд доступных продуктов коксо- и нефтехимии. С их использованием разработан и внедрен на Норильском комбинате со значительным экономическим эффектом комплекс методов определения мышьяка, сурьмы, селена и осмия. Разработан и внедрен в двух организациях метод анализа селена высокой чистоты на 35 микропримесей.



И. В. Николаева,
к. х. н. М. К. Дроздова

Изучение ИК-спектров экстрактов однозначно свидетельствует о появлении нового соединения в системе с алкенами – осмиевого эфира, образованного присоединением тетраоксида осмия по двойной связи

ИК-СПЕКТРЫ O_3 -СОДЕРЖАЩИХ ЭКСТРАКТОВ

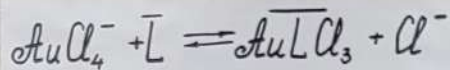


В. Г. Торгов, М. Г. Демидова, М. К. Дроздова, Э. А. Ларионова,
Л. Я. Марочкина, Р. С. Шульман

ЭКСТРАКЦИЯ МЕТАЛЛОВ АРОМАТИЧЕСКИМИ
И НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ УГЛЕВОДОДАМИ



д.х.н. И.Г.Юделевич

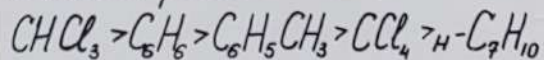


$$K_{1,1} = \bar{K} C_{\text{Cl}^-} \cdot (\gamma_{\text{AuCl}_4}^2 / \gamma_{\text{AuLCl}_3}^2) ; \bar{K} = D / \bar{C}_L$$

Влияние HCl:

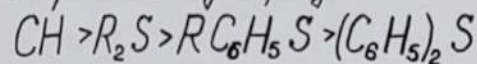
$$D = D_{0,5} \cdot \gamma_{\text{AuCl}_4}^2 (\gamma_{\text{AuCl}_4}^2)_{0,5} \cdot 0,5 / C_{\text{HCl}} \cdot (\gamma_{\text{HCl}}^2)_{0,5} / \gamma_{\text{HCl}}^2$$

Влияние разбавителя:



$$\lg \bar{K}_{1,1} = -15,78 + 0,61 E_T$$

Строение сульфидов



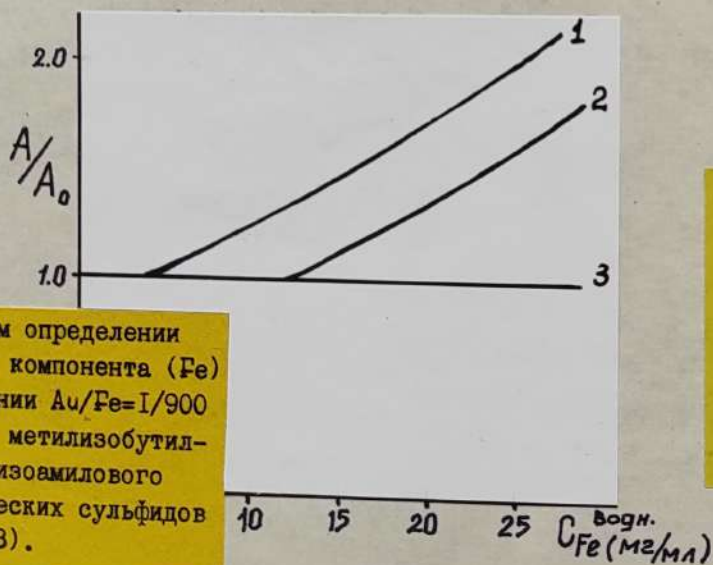
заряд на атоме серы.

Химия экстракции золота органическими сульфидами

Экстрагент	Разбавитель	$\bar{K}_{1,1}$	V/\bar{V}
$(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{S}$	CHCl_3	$1,5 \cdot 10^5$	900
—	бензол	$1,5 \cdot 10^5$	900
—	толуол	$1,2 \cdot 10^5$	600
—	CCl_4	$6,7 \cdot 10^3$	36
—	гелтан	$14 \cdot 10^3$	9,0
Сульфиды нефти	толуол	$8,0 \cdot 10^4$	500
—	CCl_4	$8,1 \cdot 10^3$	50
—	гелтан	$3,2 \cdot 10^3$	20
$(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{S}$	толуол	$7,9 \cdot 10^4$	480
$(\text{C}_8\text{H}_{17})(\text{C}_6\text{H}_5)\text{S}$	толуол	26	0,16
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}$	толуол	5,7	0,03

$$R = \frac{100 \cdot \bar{K}_{1,1}}{C_L (R/C_L + V/\bar{V})} = \frac{100 \bar{K}_{1,1}}{\bar{K}_{1,1} + C_L \cdot V/\bar{V}}$$

$$V/\bar{V} = (100 - R) C_L \bar{K}_{1,1} / R$$



При атомно-абсорбционном определении золота влияние третьего компонента (Fe) начинается при соотношении $\text{Au}/\text{Fe} = 1/900$ в органической фазе для метилизобутилкетона (1) и $1/300$ для изоамилового спирта (2); для органических сульфидов таких ограничений нет (3).

Исходя из констант экстракции и задаваясь необходимой степенью извлечения, можно рассчитать соотношение объемов фаз, нужное для достижения высокого абсолютного концентрирования при определении ультрамалых количеств золота. Можно рассчитать и максимально возможную степень извлечения при заданных концентрациях экстрагентов и соотношениях объемов фаз, что важно при экстракции макроколичеств золота.

На основе органических сульфидов разработан и внедрен комплекс гибридных методов (атомно-абсорбционных, химико-спектральных, гравиметрических) определения золота в природных и технологических объектах с содержанием 10^{-8} – 1% и 26 микропримесей в золоте высокой чистоты.

Изучена химия экстракции золота, предложен метод расчета требуемой степени абсолютного концентрирования, проведено сопоставление органических сульфидов с обычно применяемыми экстрагентами. Показано, что одновременное абсолютное и относительное концентрирование золота достигается лишь при использовании органических сульфидов.

Обоснован выбор органического растворителя, обеспечивающего наиболее высокие коэффициенты усиления чувствительности при анализе экстракта в пламени (толуол) и в графитовом атомизаторе (хлороформ) и максимальную степень абсолютного концентрирования.

Благодаря сочетанию избирательного экстракционного удаления макроосновы золота до уровня микроследов и оптимальной концентрации усиливающей добавки к концентрату микропримесей достигнуты самые низкие пределы обнаружения (10^{-8} – $10^{-6}\%$) 26 микропримесей в золоте высокой чистоты химико-спектральным методом. Разработанные экстракционно-гравиметрические методы определения золота в твердых продуктах сложного состава, в электролитах характеризуются меньшей продолжительностью анализа и отсутствием систематической погрешности.

Разработанные методы превосходят стандартные методы по экспрессности, точности и экономичности. Возможность определения кларковых содержаний ускоряет разведочные работы и оценку запасов. Методы внедрены в 40 организациях нескольких министерств, в институтах Академии наук СССР и академиях союзных республик. Экономический эффект от внедрения разработок лишь на ряде предприятий составляет около 0,5 млн. руб. в год.

В.Г.Торгов, И.Г.Юделевич, Т.М.Корда, Л.В.Зеленцова, Г.А.Валл,
А.Н.Глинская

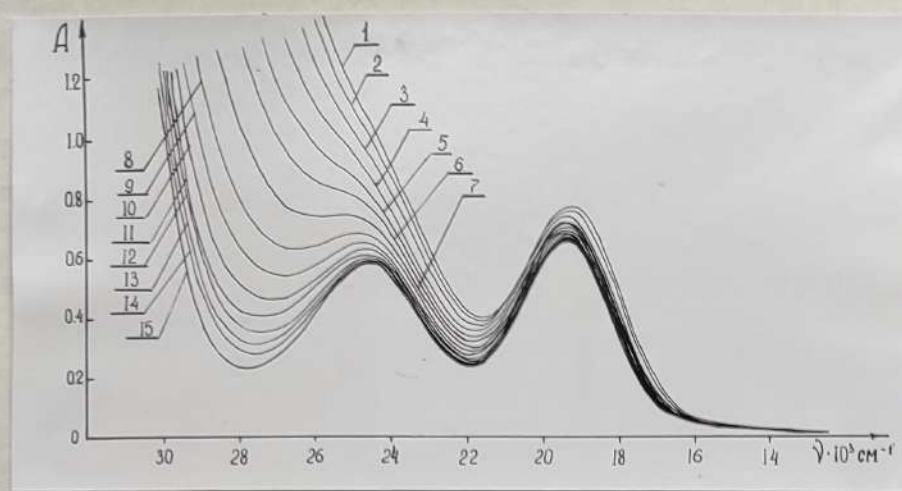
КОМПЛЕКС МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ И
АНАЛИЗА ЗОЛОТА НА ОСНОВЕ ЭКСТРАКЦИИ
ОРГАНИЧЕСКИМИ СУЛЬФИДАМИ

к.х.н. Т.М.Корда





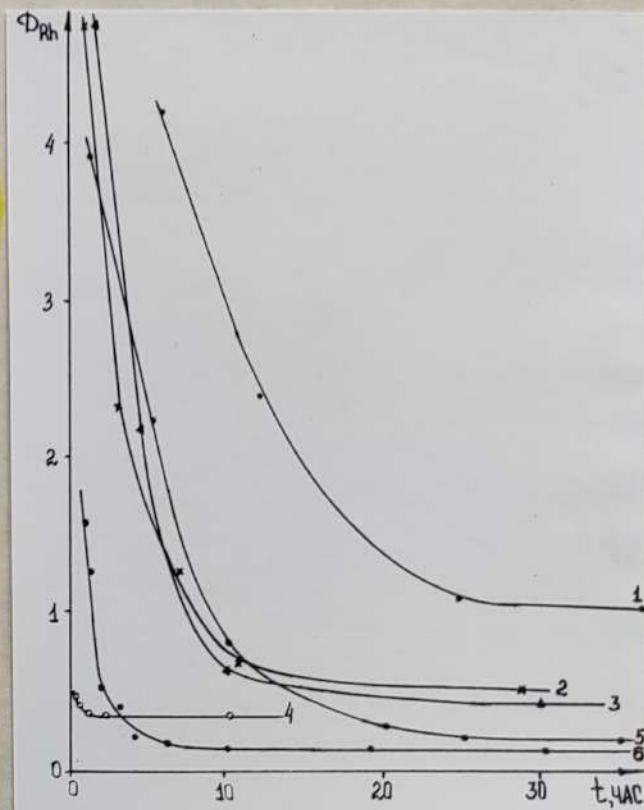
А.П.Зубарева



Изменение во времени электронных спектров поглощения растворов $[(CH_3)_4 N]_3 Rh_2 Cl_9$ в 6 мол/л HCl.
 Время в мин.: I - 3, 2 - 8, 3 - 13, 4 - 18, 5 - 26, 6 - 33, 7 - 43, 8 - 53, 9 - 63, 10 - 73, 11 - 83, 12 - 93, 13 - 103, 14 - 118, 15 - равновесное состояние

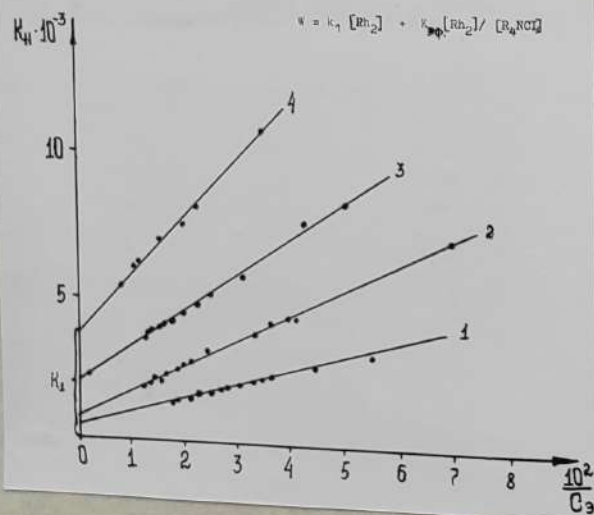
Влияние разбавителя на скорость реакстрации родия.

$C_{R_4 NCl} = 0,05$ мол/л,
 $C_{Rh} = (1-5) \cdot 10^{-3}$ г-ион/л,
 $C_{HCl} = 3$ мол/л. I - нитробензол,
 2 - дихлорэтан, 3 - толуол,
 4 - толуол + 40% HR,
 5 - дихлорэтан + 10% этилгексанола,
 6 - метилгексилкетон



Зависимость константы скорости от концентрации экстрагента при температурах: I - 15, 2 - 20, 3 - 25, 4 - 30°C.

$C_{HCl} = 3M$, $C_{(R_4 N)_3 Rh_2 Cl_9} = 4,25 \cdot 10^{-3} M$.
 Разбавитель - толуол.



$$w = k_1 [Rh_2] + k_{sp} [Rh_2] / [R_4 NCl]$$



К.Х.В. С.Н.Иванова

С.Н.Иванова, И.А.Дружинина, Г.И.Плотникова, А.П.Зубарева, Т.М.Корда

ЭКСТРАКЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ
ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

Исследованы экстракционные системы с солями четвертичных аммониевых оснований (ЧАО) применительно к многоступенчатому процессу разделения платиновых металлов (возможность работы с концентрированными растворами, обратимость всех процессов).

На примере родия установлено, что необратимая экстракция родия (III), иридия (III), рутения (III), препятствующая разделению, связана с полиядерным комплексобразованием в водной и органической фазах. Путем быстрой экстракции родия из свежеприготовленных растворов комплексных хлоридов выделены и исследованы полиядерные соединения

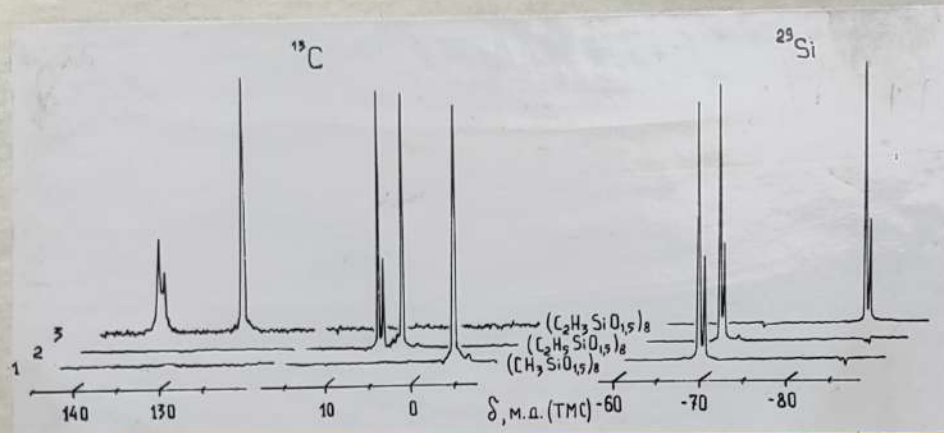
общей формулы $(R_4N)_3Rh_nCl_{(3n+3)}$. На основании изучения кинетики реэкстракции родия, кинетики деполимеризации полиядерных частиц в солянокислых реэкстрактах и влияния разбавителя на скорость реэкстракции родия найдены условия обратимой экстракции, заключающиеся в предварительной деполимеризации растворов перед экстракцией и повышении гидрофильности органической фазы за счет введения органических кислот.

Разработаны способы реэкстракции больших количеств Pt и Pd с использованием щелочных реагентов; при pH = 4,6 - 5,3 реэкстрагируется 98-99% платины.

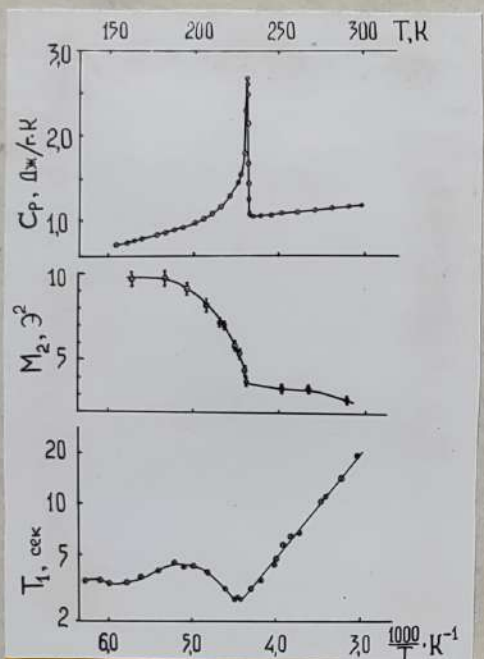
Полученные результаты использованы при разработке методов выделения платины и палладия из сложных растворов и отделения иридия (IV) и рутения (IV) от родия (III).

Способ выделения платины и палладия проверен на растворах гидрохлорирования технических продуктов. В результате четырехкратного распределения экстракты содержали 98-99% суммы платины и палладия при извлечении из водной фазы более 98% каждого металла. Содержание Pt + Pd в исходном растворе изменялось от 15 до 79%.

СОЕДИНЕНИЕ	Cl/Rh
$[(CH_3)_4N]_3Rh_2Cl_9$	4,48
$[(C_8H_{17})_4N]_3Rh_2Cl_9$	4,59
$[(C_8H_{17})_4N]_3Rh_nCl_{3n+3}$	4,15
$[(C_8H_{17})_4N]_3Rh_3Cl_{12}$	4,04



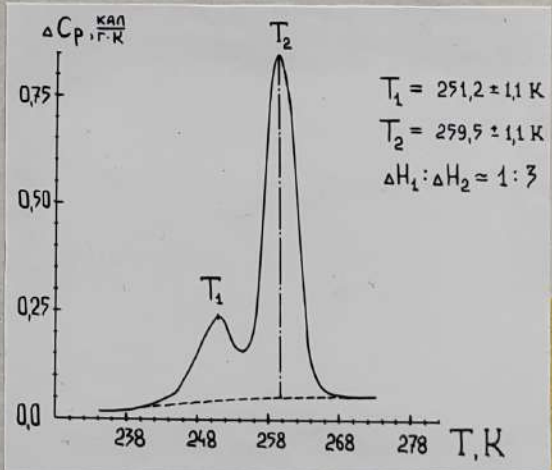
Спектры ЯМР ^{13}C и ^{29}Si кристаллических метил-Т₈ (1),
этил-Т₈ (2), винил-Т₈ (3).



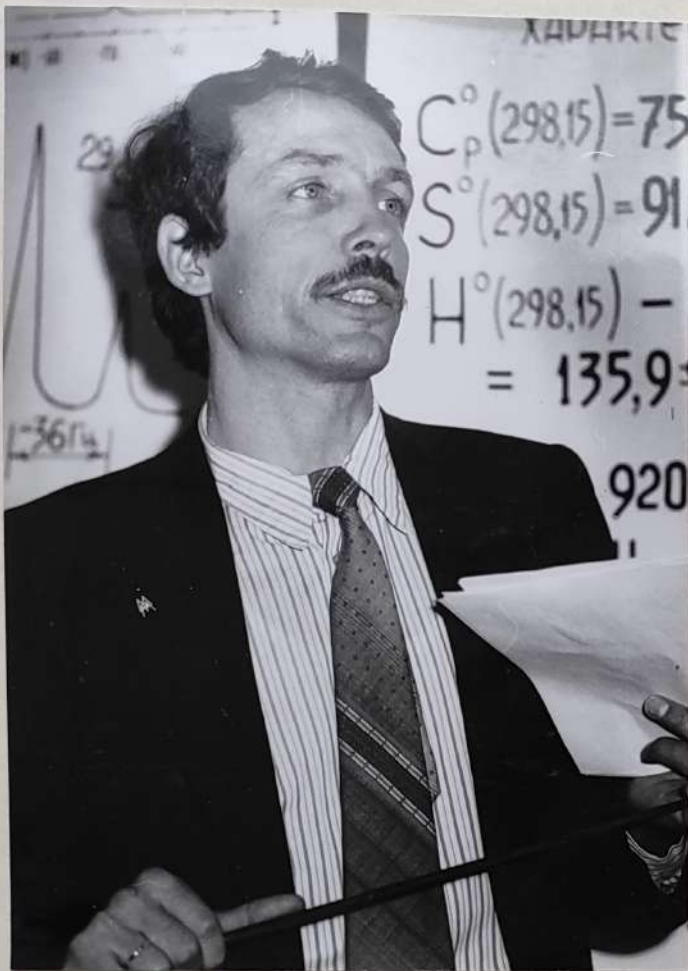
Температурные зависимости теплоемкости,
второго момента и времени спин-решеточной
релаксации винил-Т₈.



Д.Х.Н. Ф.А.Кузнецов



Термограмма ДСК фазовых
превращений в твердом
этил-Т₈. Скорость нагрева
2 К/мин.



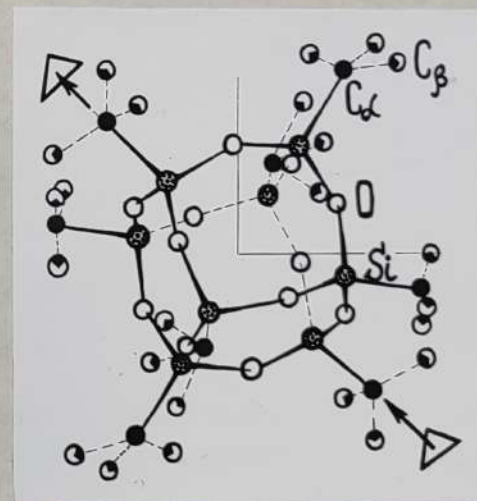
Л.Э.Горш

На основе рассмотрения связи состав - структура - свойство исследованы новые перспективные материалы электронной техники - окта(органилсилсесквиоксаны). Изучение нового класса веществ методами физико-химического анализа было основано на возможности синтеза, выделения и идентификации соединений в индивидуальном кристаллическом состоянии. Рассмотрение связи состав - структура - свойство базируется на детальных исследованиях кристаллической структуры. Использовались структурный анализ и ЯМР-спектроскопия высокого разрешения в твердом теле на ядрах ^{13}C и ^{29}Si . Детальное знание структуры исследованных окта(органилсилсесквиоксанов) - метильного, этильного и винильного октамеров - позволило провести анализ колебательных спектров этих соединений и получить доступный структурно-чувствительный метод идентификации состояния веществ - метод ИК-спектроскопии.

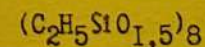
Установление изоморфности структур окта(органилсилсесквиоксанов) и получение физико-химических характеристик индивидуальных веществ (теплоты и энтропии фазовых переходов, границы термической и термоокислительной устойчивости), нахождение корреляций структура - свойство привели к созданию новых соединений - гетерозамещенных алкилвинилоктасилсесквиоксанов. Решены и практические задачи: получен новый материал для электронной "сухой" литографии, найден способ формирования слоев диоксида кремния путем окисления окта(винилсилсесквиоксана).

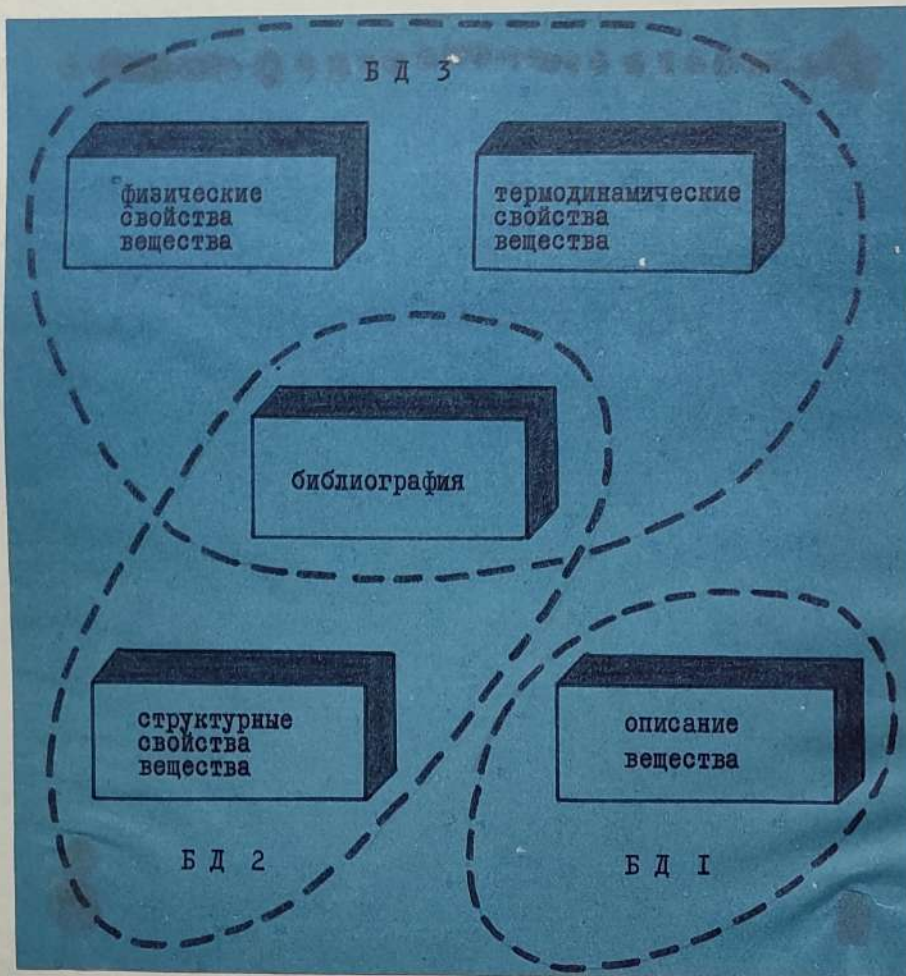
Л.Э.Горш, А.Н.Канев, С.В.Борисов, Ф.А.Кузнецов

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ОКТА (ОРГАНИЛСИЛСЕСКВИОКСАНОВ)



Кристаллическая структура

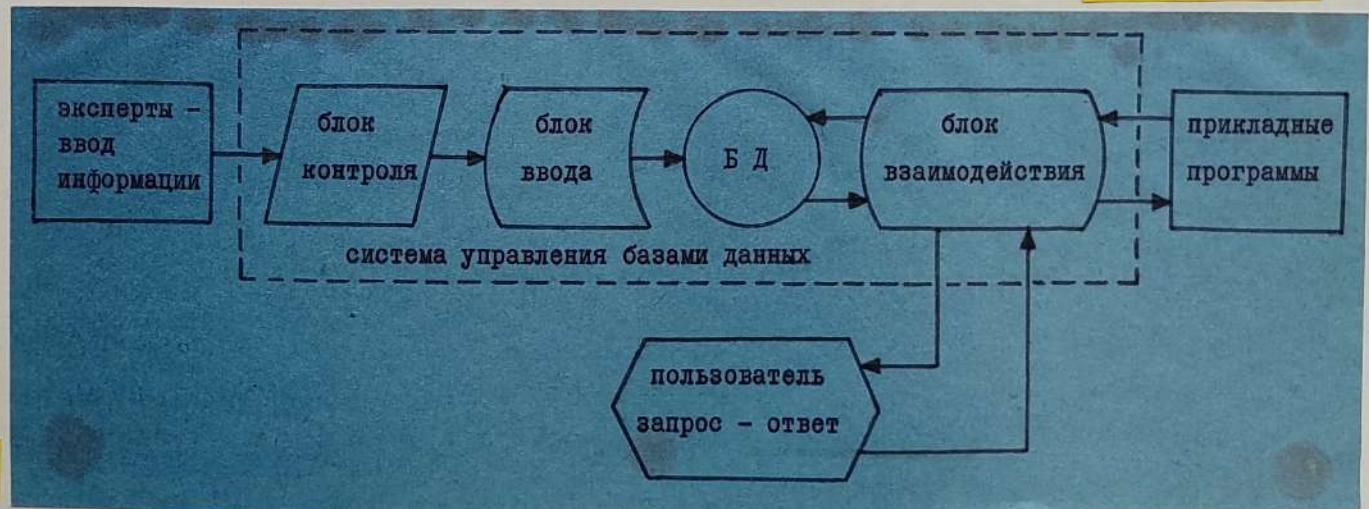




Пример формирования различных БД из разделов



Л.И.Аверкова



Функциональная схема банка данных

П.И.Вадаш, Л.Я.Рыбак, Л.А.Волосатова, Л.И.Аверкова, А.В.Величко

СИСТЕМА УПРАВЛЕНИЯ БАЗОЙ ДАННЫХ "ИНХ" И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ

Сформулированы требования, которым должна удовлетворять система управления базами данных, и разработана система "ИНХ", удовлетворяющая этим требованиям. Система обеспечивает: ввод информации в базу и контроль; хранение информации на магнитных носителях прямого доступа; обслуживание пользователей в режиме "вопрос - ответ"; обслуживание запросов и прикладных программ пользователей.

В системе имеются средства для описания структуры хранимой информации. Язык запросов достаточно прост и обеспечивает все потребности пользователя. Он состоит из трех частей: данные, которые необходимо получить из базы; условия отбора данных; способ обработки результата.

В настоящее время система находится в опытной эксплуатации. На ее основе в ИНХ СО АН СССР создается база данных по свойствам неорганических соединений. Первые разделы базы - "пространственная структура соединений" и "электрофизические свойства".



к.х.н. П.И.Вадаш

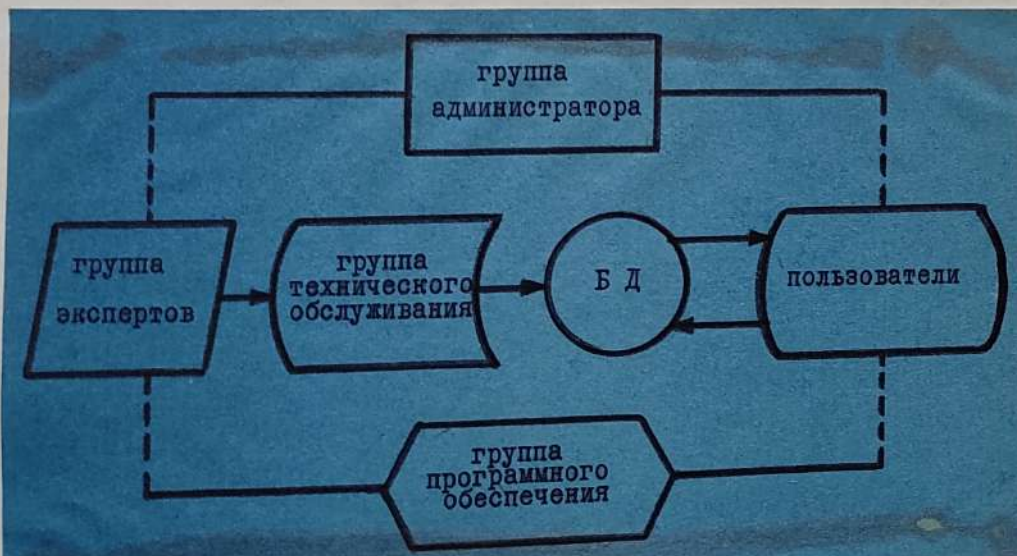
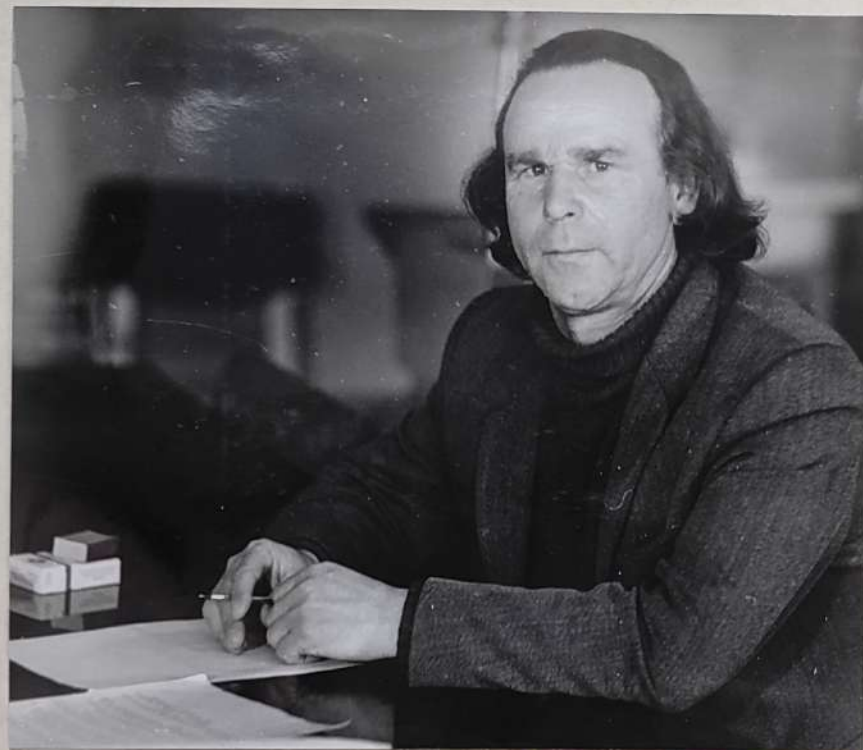
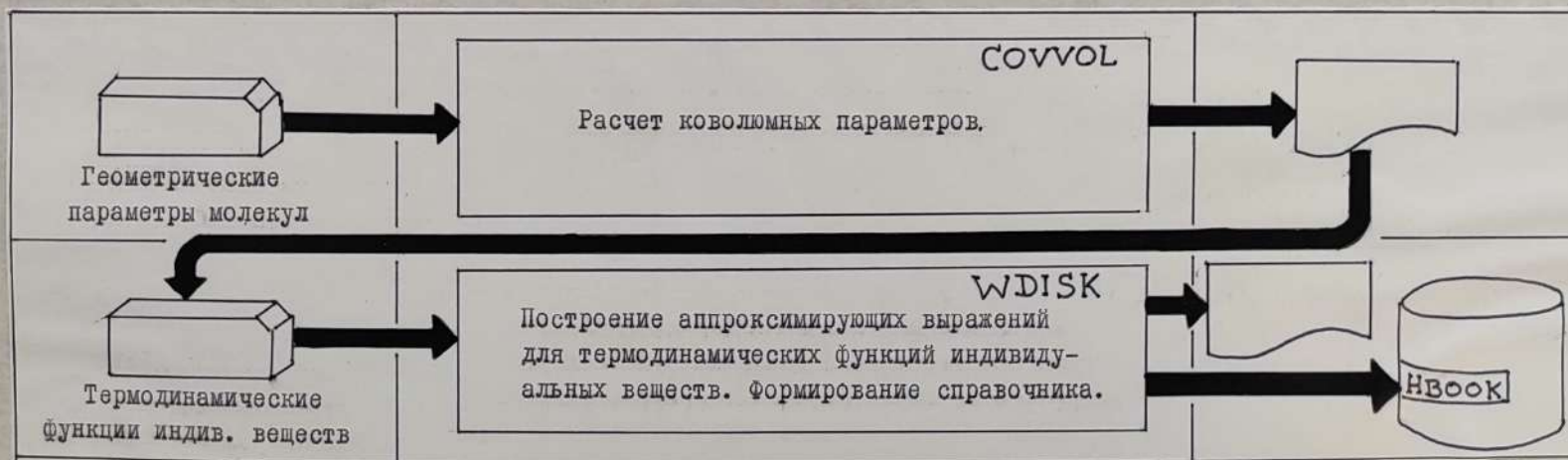


Схема эксплуатации банка данных

Представленный комплекс программ является первой законченной отечественной разработкой, позволяющей оценивать детонационные характеристики индивидуальных и смесевых ВВ произвольного состава. Наиболее существенным отличием его от известных программ является возможность расчета детонационных характеристик смесевых ВВ с добавками, ведущими себя инертно во фронте детонационной волны, и учет дисперсности этих добавок.



д.х.н. И.И.Яковлев



Л.И.Чернявский

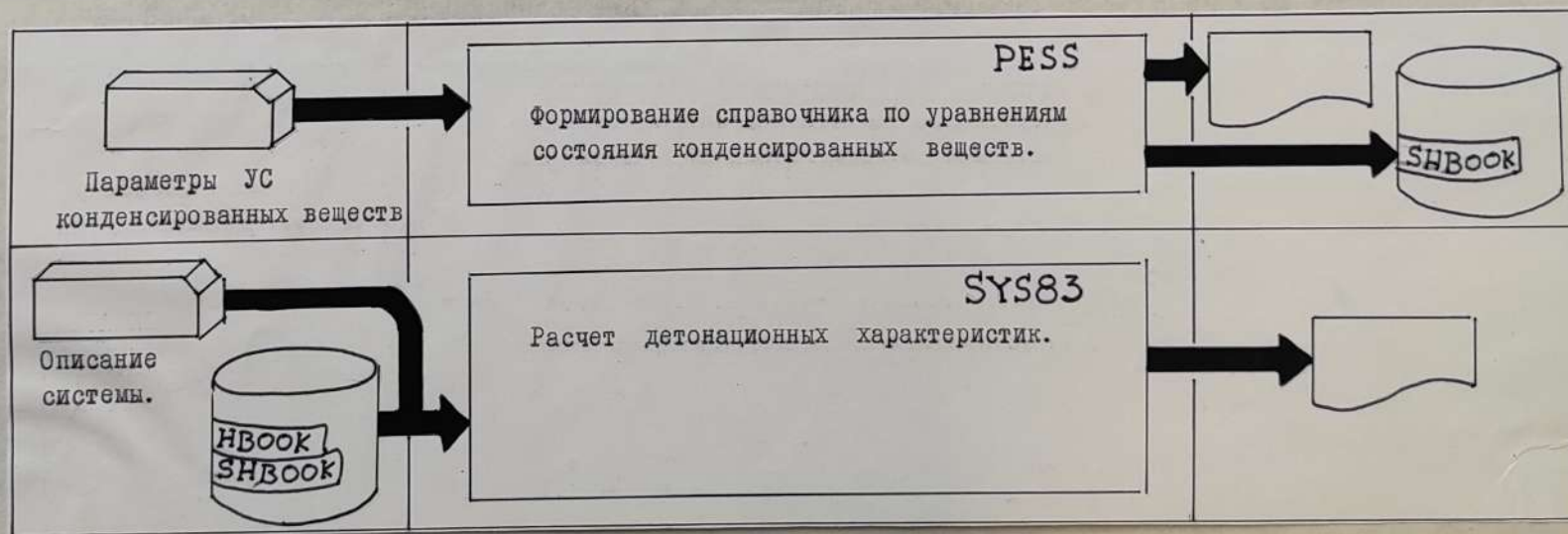


Л.И.Чернявский, Е.А.Сапрыкина, И.И.Яковлев

КОМПЛЕКС ПРОГРАММ ДЛЯ РАСЧЕТА
ДЕТОНАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК
ИНДИВИДУАЛЬНЫХ И СМЕСЕВЫХ ВВ

В основу алгоритма расчета положен метод оценки детонационных характеристик по равновесным параметрам продуктов детонации. Программный комплекс состоит из 60 программ и выполняет следующие функции: накопление данных по термодинамическим функциям продуктов детонации; расчет и накопление параметров уравнений состояния газообразных и конденсированных продуктов детонации; собственно расчет детонационных характеристик (скорость детонации, температура, давление и состав продуктов детонации в точке Чепмена-Жуге, теплота взрыва и другие).

Работоспособность комплекса проверена сравнением расчетных и экспериментальных детонационных параметров для широкого круга (свыше 100 композиций) ВВ различных составов.



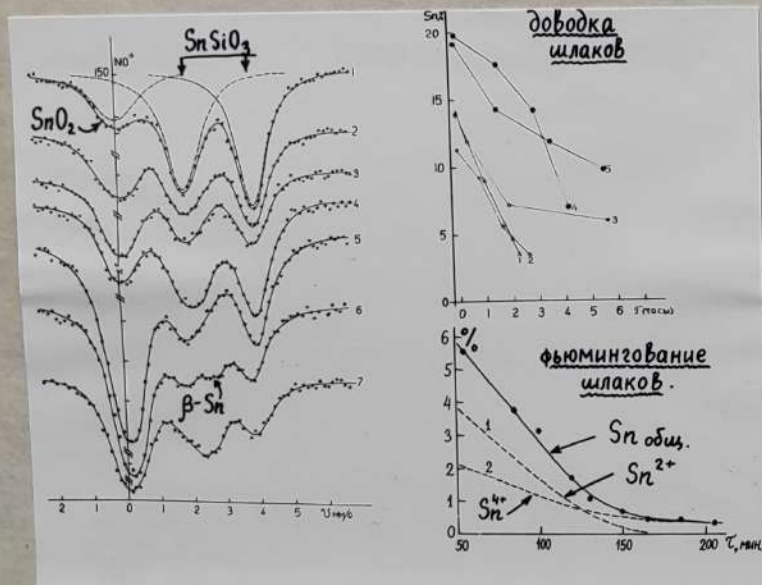


В.А. Варнек

Работа по изучению объектов технологической схемы производства олова методом мессбауэровской спектроскопии проводилась по договорам между ИХХ СО АН СССР и Новосибирским оловокомбинатом. Этот метод является перспективным для анализа многокомпонентных систем, содержащих такие мессбауэровские атомы, как олово и железо. Задача заключалась в установлении форм нахождения олова и железа в шлаках оловопечей, съемах процессов рафинирования, гартлингах и других объектах и анализе особенностей производственных процессов и возможностей их оптимизации.

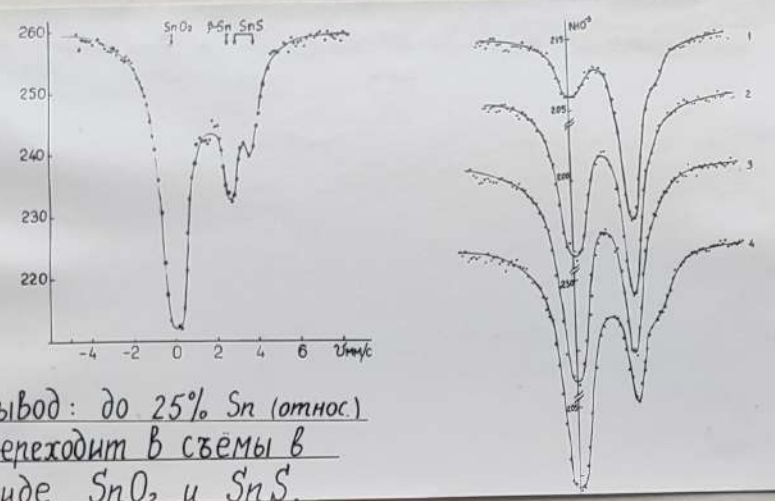
Показано, что скорость отгонки олова при доводке определяется фазами олова в шлаках в начале процесса доводки. Она проходит быстрее, если основной формой олова является силикат олова. Поведение силиката олова в шлаках оловопечей оказалось более сложным, чем считалось ранее; это связано с присутствием примесей других элементов. Присутствие в шлаках серы создает один из каналов потерь олова в производственных условиях.

Исследованы формы нахождения железа, мышьяка и олова в сульфидных хвостах и илах и продуктах их обжига, проводимого с целью удаления мышьяка. Мышьяк хорошо удаляется, если он находится в форме арсениопирита. Повышенный переход олова в съемы возможен из-за присутствия окислов и сульфидов олова, а также при неоптимальном содержании реагента, добавляемого в расплавленное олово для связывания примесей. Изучение гартлингов, с которыми связывают повышенные потери олова при плавке, показало, что вид фаз олова и железа в них отличается от предполагаемых.

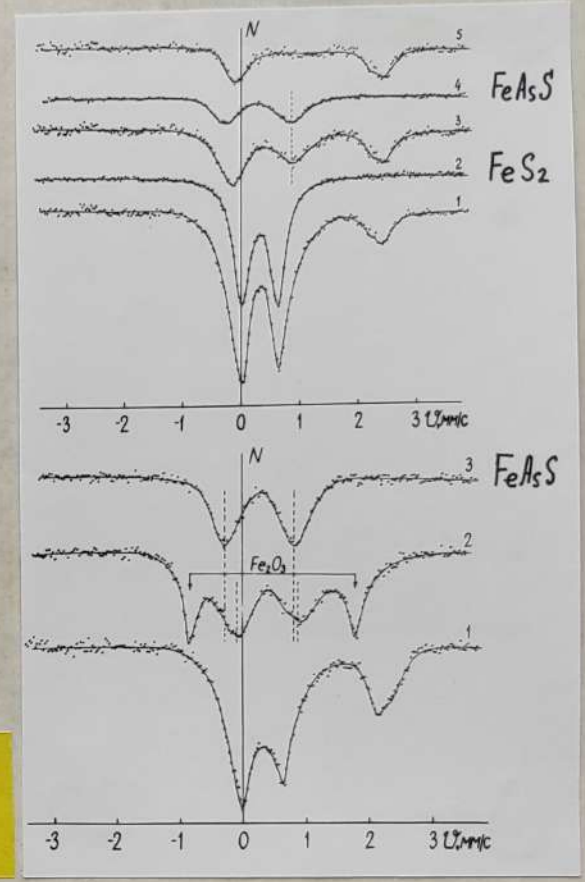


Анализ форм олова в шлаках оловопечей

Мессбауэровские спектры ^{119}Sn производственных съёмов рафинирования олова



Вывод: до 25% Sn (относ.) переходит в съёмы в виде SnO_2 и SnS .



Мессбауэровские спектры ^{57}Fe сульфидных хвостов и илов из процессов их обжига

В.А.Варнен, Л.Н.Мазалов, В.Е.Дьяков, Ю.П.Корюков
 ПРИМЕНЕНИЕ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЗАДАЧ ОЛОВОПРОИЗВОДСТВА

Оргкомитет конференции:

д.ф.-м.н. Я.А.Крафтмахер,
д.х.н. С.В.Земсков,
к.х.н. Г.А.Коковин,
к.х.н. В.Н.Любимов,
к.ф.-м.н. Е.В.Холопов.

Технический секретарь

Г.И.Смирнова.

Фотолаборатория:

А.А.Денисов, В.Н.Дроздова.

Художник Н.Н.Дроздовская.