

5. Романова С.М., Кушникова Л.Б. и др. Химический состав воды рек и водоемов Восточно-Казахстанской области за многолетний период// Вопросы географии и геоэкологии- Алматы. 2010. - №3 (июль-сентябрь).-С.14-18.

КАЧЕСТВО ВОДЫ РЕК ЕРТИССКОГО ГИДРОЭКОЛОГИЧЕСКОГО РАЙОНА

С.М. Романова, Ж.Д. Достай, Р.Г. Рыскалиева

Приведен анализ литературных данных и материалы собственных исследований по оценке качества воды основных рек Ертисского гидроэкологического района.

WATER QUALITY OF RIVERS DISTRICT ERTISSKOGO HYDROECOLOGICAL

S.M. Romanova, Zh.D Dostay, RG Ryskalyeva

An analysis of published data and materials of their own studies to assess the water quality of major rivers Ertisskogo hydroecological area

УДК 546.244:[542.91+541.11]

СИНТЕЗ И ТЕРМОХИМИЯ НОВЫХ МЕТАЛЛОСМЕШАННЫХ ТЕЛЛУРИТОВ

К.Т. Рустембеков, А.Т. Дюсекеева, З.М. Шарипова, Ә. Аманжан

Карагандинский государственный университет имени Е.А. Букетова,
Караганда, Казахстан, e-mail: rustembekov_kt@mail.ru

Впервые твердофазным способом синтезированы теллуриды некоторых s-d-элементов. Методом динамической калориметрии в интервале 298,15 – 673 К исследованы изобарные теплоемкости соединений, на основании которых выведены уравнения температурных зависимостей $C_p^\circ \sim f(T)$ и определены термодинамические функции. На кривых зависимости $C_p^\circ \sim f(T)$ выявлены λ -образные эффекты: $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{TeO}_3)_2$ (348, 523 К), $\text{CaZn}(\text{TeO}_3)_2$ (348, 473 К), возможно, относящиеся к фазовому переходу II-рода.

Перед современной неорганической химией поставлено немало задач как теоретического, так и прикладного характера. Среди них наиболее важными остаются проблема установления корреляции между составом, строением и свойствами веществ; выявление закономерностей протекания процессов с участием сложных неорганических соединений; использование результатов целенаправленного исследования такого рода соединений для проведения неорганического синтеза; а также разработка новых методов извлечения индивидуальных соединений из многокомпонентного сырья. Все это позволяет не только расширять спектр знаний в отношении исследуемых соединений, но и предоставляет возможность проведения системного анализа, а также служит основанием для осуществления направленного синтеза или селективного извлечения новых неорганических соединений с заданными ценными физико-химическими свойствами.

С этой точки зрения всестороннего и систематического исследования соединений на основе теллура, обладающих такими физико-химическими свойствами как полупроводниковыми, сегнето- и пьезоэлектрическими, вызывают огромный интерес. Кроме того, исследования последних лет, проводимые в этой области химии, показали, что полинеорганические соединения, синтезированные на основе типичных и переходных металлов и неметаллов вместе, с большей долей вероятности проявляют разнообразие в физико-химических свойствах. А полителлуриды, а также двойные теллуриды s-d-элементов, в этом отношении, являются малоизученными соединениями. С учетом вышеизложенного, можно констатировать факт, что систематическое исследование методов синтеза, установление строения и изучение рентгенографических, термодинамических и электрофизических свойств полителлуридов, а также двойных теллуридов s-d-элементов представляют значительный как практический, так и теоретический интерес для неорганического материаловедения и составляют актуальную проблему современной неорганической химии.

В связи с этим нами проводятся систематические исследования по поиску и разработке научных основ направленного синтеза новых оксосоединений теллура с уникальными электрофизическими свойствами /1, 2/. Современная, взаимосогласованная

термодинамическая информация новых сложных оксосоединений теллура необходима для определения направления протекания реакций, протекающих в этих системах, для решения вопроса о возможности самопроизвольного протекания той или иной реакции в заданных условиях, определения значений констант равновесия, а также для решения ряда теоретических проблем, связанных с определением энергии связи, резонансной энергии и природы химической связи. Знание термохимических и термодинамических свойств сложных оксосоединений необходимо также для создания информационного банка данных термодинамических величин, моделирования процессов синтеза новых веществ с заданными характеристиками и выявления фундаментальной зависимости «структура – энергетика – свойства» у синтезируемых веществ.

В данной работе приводятся результаты синтеза и калориметрического исследования теплоемкостей новых теллуридов некоторых s-d-элементов. Для синтеза двойных теллуридов использовали оксид теллура (IV) марки «ос.ч.», оксид цинка и карбонаты щелочных, щелочноземельных металлов квалификации «х.ч.». Стехиометрические количества исходных веществ тщательно перетирались в агатовой ступке, затем пересыпались количественно в алундовые тигли и подвергались термообработке для твердофазного взаимодействия на воздухе в силитовой печи. Был использован следующий режим термообработки: отжиг в течение 25 часов при температуре 400 – 800°C с периодическим перетиранием в ступке; далее при 400°C в течение 15 часов проводили отжиг с целью получения стабильных фаз при низких температурах соединений. Проведен химический анализ синтезированных соединений на содержание теллура, а также оксидов натрия, кальция и цинка по известным методикам [3, 4]. Результаты анализа показали, что содержание указанных элементов в составе синтезированных теллуридов находится в хорошем согласии с вычисленными значениями.

Образование равновесного состава соединения контролировалось методом рентгенофазового анализа. Индицирование рентгенограммы порошка исследуемого соединения проводили методом гомологии [5]. Корректность индицирования подтверждена хорошим совпадением экспериментальных и расчетных значений $10^4/d^2$ и согласованностью рентгеновской и пикнометрической плотностей.

Теплоемкость теллуридов исследовали методом динамической калориметрии [1, 2] на серийном приборе ИТ-С-400 в интервале температур 298,15 – 673 К (табл. 1). Погрешности измерения теплоемкости при всех температурах находятся в пределах точности прибора ($\pm 10\%$) [6, 7].

Таблица 1

Экспериментальные значения теплоемкостей $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{TeO}_3)_2$, $\text{CaZn}(\text{TeO}_3)_2$

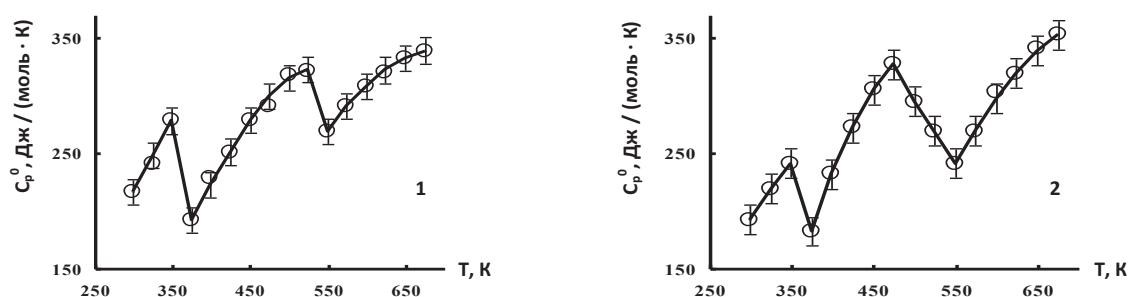
Т, К	$C_p \pm \bar{\delta}$, Дж/(г·К)	$C_p^0 \pm \Delta$, Дж/(моль·К)	Т, К	$C_p \pm \bar{\delta}$, Дж/(г·К)	$C_p^0 \pm \Delta$, Дж/(моль·К)
1	2	3	4	5	6
$\text{Na}_2\text{Zn}(\text{TeO}_3)_2$					
298,15	0,4683 \pm 0,0162	217 \pm 21	498	0,6892 \pm 0,0043	319 \pm 6
323	0,5230 \pm 0,0045	242 \pm 6	523	0,6969 \pm 0,0052	322 \pm 7
348	0,6038 \pm 0,0039	279 \pm 5	548	0,5827 \pm 0,0097	270 \pm 13
373	0,4183 \pm 0,0108	193 \pm 14	573	0,6318 \pm 0,0030	292 \pm 4
398	0,4972 \pm 0,0077	230 \pm 10	598	0,6689 \pm 0,0043	309 \pm 6
423	0,5455 \pm 0,0065	252 \pm 8	623	0,6947 \pm 0,0071	321 \pm 9
448	0,6057 \pm 0,0086	280 \pm 11	648	0,7203 \pm 0,0110	333 \pm 14
473	0,6312 \pm 0,0067	292 \pm 9	673	0,7358 \pm 0,0051	340 \pm 7
$\text{CaZn}(\text{TeO}_3)_2$					
298,15	0,4220 \pm 0,0117	193 \pm 15	498	0,6476 \pm 0,0049	296 \pm 6
323	0,4811 \pm 0,0069	220 \pm 9	523	0,5921 \pm 0,0048	270 \pm 6
348	0,5304 \pm 0,0044	242 \pm 6	548	0,5294 \pm 0,0049	242 \pm 6
373	0,4010 \pm 0,0045	183 \pm 6	573	0,5905 \pm 0,0050	270 \pm 6

398	0,5108±0,0034	233±4	598	0,6660±0,0049	304±6
423	0,5983±0,0036	273±5	623	0,7007±0,0052	320±7
448	0,6692±0,0052	306±7	648	0,7484±0,0057	342±7
473	0,7177±0,0048	328±6	673	0,7754±0,0058	354±7

Для усредненных значений удельных теплоемкостей при каждой температуре определяли среднеквадратичные отклонения ($\bar{\delta}$), а для мольных теплоемкостей – случайные составляющие погрешности Δ^0 /8, 9/. Случайные составляющие погрешности опытных значений теплоемкостей не превышают пределы погрешности прибора. Проверку работы калориметра проводили измерением теплоемкости α -Al₂O₃. Найденное опытным путем значение C_p^0 (298,15) α -Al₂O₃ составило 76,0 Дж/(моль·К), что вполне соответствует справочному (79,0 Дж/(моль·К)) /10/.

При исследовании зависимости теплоемкостей двойных теллуридов от температуры при 348, 523 К у Na₂Zn(TeO₃)₂ и при 348, 473 К – CaZn(TeO₃)₂ обнаружены резкие аномальные λ -образные скачки, связанные, вероятно, с фазовыми переходами II-рода (рис. 1). Эти переходы могут быть связаны с катионным перераспределением, с изменением коэффициента термического расширения и изменением магнитного момента синтезированных теллуридов.

В связи с наличием фазового перехода II-рода, зависимость $C_p^0 \sim f(T)$ соединений описывали несколькими уравнениями, коэффициенты которых приведены в таблице 2.



Обозначение кривых: 1 – Na₂Zn(TeO₃)₂, 2 – CaZn(TeO₃)₂

Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкостей теллуридов цинка в интервале 298,15 – 673 К

Таблица 2

Уравнения температурной зависимости теплоемкостей
Na₂Zn(TeO₃)₂, CaZn(TeO₃)₂ в интервале 298,15 – 673 К

Соединение	Коэффициенты уравнения $C_p^0 = a + bT + cT^{-2}$, Дж/(моль·К)			ΔT , К
	a	$b \cdot 10^{-3}$	$c \cdot 10^5$	
Na ₂ Zn(TeO ₃) ₂	-156,8±5,5	1253,0±44,0	-	298-348
	1473,8±51,7	-3432,4±120,5	-	348-373
	682,3±24,0	-334,0±11,7	-506,7±17,8	373-523
	1427,3±50,1	-2112,8±74,2	-	523-548
	918,1±32,2	-477,1±16,8	-1162,6±40,8	548-673
CaZn(TeO ₃) ₂	-102,2±2,7	989,6±23,1	-	298-348
	1064,6±28,1	-2363,2±62,4	-	348-373
	1070,8±28,3	-807,2±21,3	-816,1±21,6	373-473
	915,0±24,2	-1228,4±32,4	-	473-573
	1444,3±38,1	-945,8±25,0	-2054,8±54,3	573-673

На основании известных соотношений и значений коэффициентов из уравнений температурной зависимости теплоемкости рассматриваемого соединения были рассчитаны термодинамические функции $C_p^0(T)$, $S^0(T)$, $H^0(T)$ - $H^0(298,15)$, $\Phi^{xx}(T)$. Полученные результаты приведены в таблице 3.

Для всех значений теплоемкости и энтальпии во всем интервале температур оценили средние случайные составляющие погрешности, а для значений энтропии и приведенного термодинамического потенциала в оценку погрешности включили точность расчета энтропии ($\pm 3\%$). Значения стандартных энтропий были оценены методом ионных энтропийных инкрементов Кумока /11/.

Таблица 3

Термодинамические свойства $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{TeO}_3)_2$, $\text{CaZn}(\text{TeO}_3)_2$ в интервале 298,15 – 673 К

Т, К	$C_p^0(T) \pm \Delta$, Дж/(моль·К)	$S^0(T) \pm \Delta$, Дж/(моль·К)	$H^0(T) - H^0(298,15) \pm \Delta$, Дж/моль	$\Phi^{xx}(T) \pm \Delta$, Дж/(моль·К)
1	2	3	4	5
$\text{Na}_2\text{Zn}(\text{TeO}_3)_2$				
298,15	217±8	288±9	-	288±19
300	219±8	289±19	436±15	288±19
325	250±9	308±20	6306±221	289±19
350	282±10	328±21	12960±455	291±19
375	187±7	344±22	18698±656	294±19
400	232±8	356±23	24077±845	296±19
425	260±9	372±24	30236±1061	301±20
450	282±10	387±25	37016±1299	305±20
475	299±11	403±26	44283±1554	310±20
1	2	3	4	5
500	313±11	420±27	51938±1823	316±21
525	323±11	434±28	59887±2102	320±21
550	265±9	448±29	67179±2358	326±21
575	292±10	461±30	74233±2606	331±22
600	309±11	473±31	81754±2870	337±22
625	322±11	486±32	89651±3147	343±22
650	333±12	499±32	97846±3434	349±23
675	341±12	512±33	106273±3730	354±23
$\text{CaZn}(\text{TeO}_3)_2$				
298,15	193±5	251±8	-	251±14
300	195±5	252±14	387±10	251±14
325	219±6	268±15	5564±147	251±14
350	244±6	286±16	11359±300	253±14
375	178±5	300±17	16557±437	256±14
400	238±6	314±18	21905±578	259±15
425	276±7	329±19	28348±748	263±15
450	305±8	346±20	35621±940	267±15
475	326±9	363±20	43512±1149	271±15
500	301±8	379±21	51415±1357	276±16
525	270±7	393±22	58550±1546	282±16
550	239±6	405±23	64917±1714	287±16
575	279±7	417±24	71481±1887	293±17
600	306±8	429±24	78807±2081	298±17
625	327±9	442±25	86734±2290	303±17
650	343±9	445±25	95123±2511	309±17
675	355±9	469±26	103858±2742	315±18

Таким образом, впервые методом динамической калориметрии в интервале температур 298,15 – 673 К определены изобарные теплоемкости новых двойных теллуридов цинка с s-элементами. Выведены уравнения, описывающие их зависимости от температуры. На кривых зависимостях $C_p^0 \sim f(T)$ для всех соединений обнаружены резкие аномальные скачки – λ -образные эффекты, относящиеся к фазовому переходу II-рода. Рассчитаны значения термодинамических

функций $C_p^\circ(T)$, $S^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(298,15)$, $\Phi^{xx}(T)$. Наличие фазового перехода II-рода на кривой теплоемкостей дает возможность предположить о том, что данные соединения могут обладать уникальными электрофизическими свойствами.

Результаты исследований могут представлять интерес для неорганического материаловедения и направленного синтеза халькогенидов с заданными свойствами, физико-химического моделирования химических и металлургических процессов с участием соединений теллура, а также могут служить исходными данными для фундаментальных справочников и информационных банков по термодинамическим константам неорганических веществ.

Литература

1. Дюсееева А.Т. Синтез и свойства двойных селенатов, теллуридов некоторых d-элементов: автореф. дис... канд. хим. наук. – Караганда, 2008. – 19с.
2. Рустембеков К.Т. Синтез, свойства неорганических соединений на основе халькогенов и их поведение в гидрохимических процессах: автореф. дис.... докт. хим. наук. – Караганда, 2009. – 32с.
3. Шарло Г. Методы аналитической химии. - М. - Л.: Химия, 1966. – 976 с.
4. Файнберг С.Ю., Филиппова И.А. Анализ руд цветных металлов. – М.: Металлургиздат, 1963. – 543с.
5. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. – М.: Изд-во МГУ, 1976. – 256с.
6. Платунов Е.С., Буравой С.Е., Курепин В.В., Петров Г.С. Теплофизические измерения и приборы. – Л.: Машиностроение, 1986. – 256с.
7. Техническое описание и инструкции по эксплуатации ИТ-С-400. – Актыбинск: Актыбинский завод «Эталон», 1986. – 48с.
8. Спиридонов В.П., Лопаткин Л.В. Математическая обработка экспериментальных данных. – М.: Изд-во МГУ, 1970. – 221с.
9. Резницкий Л.А. Калориметрия твердого тела. – М.: Изд-во МГУ, 1981. – 183с.
10. Robie R.A., Hewingway B.S., Fisher I.R. Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298,15 and (10^5 Paskals) Pressure and at Higher Temperatures. – Washington: United States Government Printing Office, 1978. – 456p.
11. Кумок В.Н. Проблема согласования методов оценки термодинамических констант // Прямые и обратные задачи химической термодинамики. – Новосибирск: Наука, 1987. – С. 108 – 123.

ЖАҢА АРАЛАС МЕТАЛДАР ТЕЛЛУРИТТЕРІНІҢ СИНТЕЗІ ЖӘНЕ ТЕРМОХИМИЯСЫ

К.Т. Рустембеков, А.Т. Дүйсееева, З.М. Шәріпова, Ә. Аманжан

Қатты фазалық әдіспен алғашқы рет кейбір s-d-элементтерінің теллуриітерін синтезделді. Динамикалық калориметрия әдісімен 298,15 – 673 К температура аралығында қосылыстардың изобаралық жылу сыйымдылықтары зерттеліп, соның негізінде $C_p^\circ \sim f(T)$ тәуелділігінің теңдеулері қорытылып шығарылды және термодинамикалық функциялары анықталды. $C_p^\circ \sim f(T)$ тәуелділік қисығында λ -тәрізді эффектiлер байқалды: $Na_2Zn(TeO_3)_2$ (348, 523 K), $CaZn(TeO_3)_2$ (348, 473 K), олар II-текті фазалық түрленулермен байланысты болуы мүмкін.

SYNTHESIS AND THERMOCHEMISTRY OF NEW METAL-MIXED TELLURITES

K.T. Rustembekov, A.T. Dyusekeeva, Z.M. Scharipova, A. Amanzhan

Tellurites of some s-d-elements have been synthesised for the first time by solid-phase method. Isobaric heat capacity, on the basis of which the dependence equations $C_p^\circ \sim f(T)$ were selected and thermodynamic functions were determined, was studied by the method of dynamic calorimetry in the range of 298,15 – 673 K. The λ -shaped effects: $Na_2Zn(TeO_3)_2$ (348, 523 K), $CaZn(TeO_3)_2$ (348, 473 K), connected, probably, with phase transition of the second order was observed on dependence diagram $C_p^\circ \sim f(T)$.