

новлены соотношения междуатомных расстояний и параметров ячейки. Приведенные кристаллохимические данные позволяют прогнозировать синтез новых соединений типа граната. Использована кристаллоквазихимическая модель для прогнозирования физико-химических свойств гранатов (реакционная и каталитическая способность, механизмы реакций, электрические и оптические свойства).

SUMMARY. Because of analysis of absolute majority of compound as a pomegranate the boundaries, within the limits of which change the interatomic distances cation-anion for tetra-, octa- and dodecahedral positions, are set. Equalization which allows in theory to set the parameter of elementary cell of pomegranate on interatomic distances is shown out. Correlations of interatomic distances and parameters of cell are set. The resulted crystallochemical information allows forecasting the synthesis of new connections as a pomegranate. A crystalloquasichemical model is used for prognostication of physical and chemical properties of pomegranates (reac-

tionary and catalytic ability, mechanisms of reactions, electric and optical properties).

1. Лисняк С.С. // Докл. АН СССР. -1991. -320, № 6. -С. 1405—1407.
2. Смит Я., Вейн Х. Ферриты. -М: Мир, 1962.
3. Лисняк С.С. // Дис. ... докт. хим. наук. -Львов, 1993.
4. Magnesium Aluminium Silicate (Pyrope). -ASTM. -P. 15—742.
5. Лисняк С.С. // Изв. РАН. Неорган. материалы. -1992. -28, № 9. -С. 1913—1917.
6. Лисняк С.С., Матковский Н.П., Перкатюк И.Й. // Укр. хим. журн. -2003. -69, № 8. -С. 88—94.
7. Крупичка С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. -М.: Мир, 1976. -Т. 1, 2.
8. Летюк Л.М., Журавлев Г.И. Химия и технология ферритов. -Л.: Химия, 1983.
9. Лакс Б., Баттон К. Сверхвысокочастотные ферриты и ферритмагнетики. -М.: Мир, 1965.
10. Бетехтин А.Г. Курс минералогии. -М.: Госгеолтехиздат, 1961.

Прикарпатський університет імені Василя Стефаника, Івано-Франківськ

Надійшла 18.10.2004

УДК 546.732+541.49'122

Ю.Н. Ганнова, Д.М. Паладе

ПЕРЕНОСЧИКИ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА — КОМПЛЕКСЫ КОБАЛЬТА (II) С ДИПЕПТИДАМИ АЛАНИЛОВОГО РЯДА

pH-Метрически изучен процесс комплексообразования в системах кобальт (II)—дипептид (аланилаланин, аланилнорвалин, аланилнорлейцин, аланилвалин, аланиллейцин)—кислород при 25 °С и ионной силе 0.1 (KNO₃). Предложена схема равновесий, составлена математическая модель процесса и рассчитаны индивидуальные константы равновесия.

В предыдущих работах [1, 2] были изучены процессы поглощения молекулярного кислорода комплексами кобальта с дипептидами глицилового ряда: глицилглицином, глицилвалином, глицилнорвалином, глицилнорлейцином, глицилаланином, глициллейцином. Данная работа посвящена изучению оксигенации комплексов кобальта (II) с дипептидами аланилового ряда — аланилаланином (Alaala), аланилвалином (Alaval), аланилнорвалином (Alan-val), аланиллейцином (Alaleu), аланилнорлейцином (Alan-leu).

В работе были использованы: гексагидрат нитрата кобальта, квалификации х.ч., дипептиды (аланилаланин, аланилнорвалин, аланилнорлейцин, аланилвалин, аланиллейцин) фирмы Reanal,

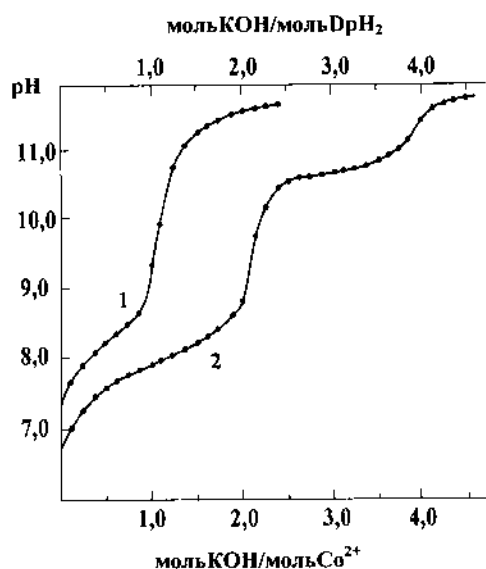
0.1 н. раствор гидроксида калия, свободный от карбонатов. Комплексообразование и оксигенация изучались pH-метрически на милливольтметре pH-121 при температуре 25 ± 0.1 °С и ионной силе 0.1 (KNO₃). Расчет значений констант равновесия проводили на ПЭВМ типа Intel Pentium 386 по методу Нелдера и Мида [3] по программе, описанной в работе [4]. Доверительные интервалы значений констант определяли согласно [5].

Как было установлено [1, 2], в присутствии кислорода, в воздушной среде, комплексы CoDpDpH⁻ и Co(Dp)₂²⁻ обратимо поглощают молекулярный кислород с образованием оксигенированных комплексов (CoDpDpH)₂O₂²⁻ и (CoDp)₂O₂⁴⁻. Образование оксигенированного комплекса

© Ю.Н. Ганнова, Д.М. Паладе, 2006

(CoDp₂)₂O₂⁴⁻ состоит из нескольких стадий: реакции образования оксигенированного комплекса (CoDpDpH)₂O₂²⁻ и двух реакций депротонирования вначале одной, затем другой группы DpH⁻ с образованием промежуточного продукта (Dp)₂CoO₂CoDpDpH³⁻.

На рисунке приведены кривые титрования щелочью аланилнорвалина (кривая 1) и раствора смеси соли кобальта и аланилнорвалина (мольное отношение 1:2) на воздухе (кривая 2). Для остальных дипептидов аланилового ряда кривые титрования аналогичны.



Кривые титрования щелочью раствора аланилнорвалина (1) и раствора смеси соли кобальта и аланилнорвалина (мольное отношение 1:2) в атмосфере воздуха (2).

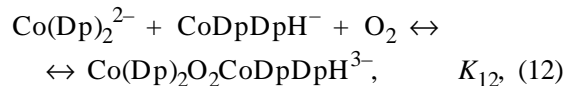
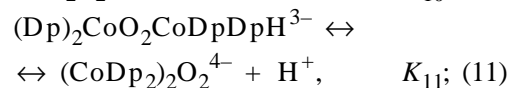
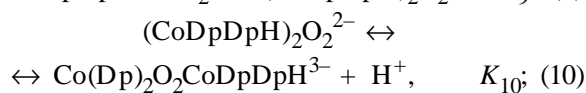
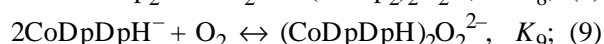
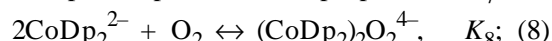
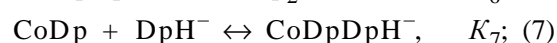
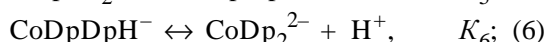
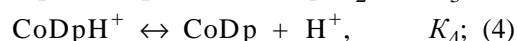
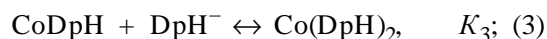
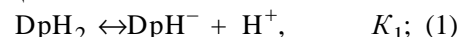
На основании проведенных исследований [6, 7] сделан вывод, что в водном растворе дипептида существуют только молекулы дипептида и однозарядный анион дипептида:



Участок кривой титрования смеси соли кобальта и дипептида (мольное отношение 1:2) на воздухе после добавления более 2 экв щелочи на моль кобальта проходит ниже кривой титрования некордированного дипептида и воды, что говорит о титровании координированного аниона DpH⁻. При титровании на воздухе, в отличие от титрования в инертной атмосфере [6, 7], не наблюдается помутнение раствора, что свидетельствует об устойчивости образующихся оксигенированных комплексов.

На основании литературных данных по ис-

следованию дипептидных комплексов кобальта (II) в инертной атмосфере [6, 7] и полученных данных по исследованию этих систем в атмосфере воздуха [1, 2], составлена общая схема процесса комплексообразования и оксигенации в системах кобальт (II)—дипептид—кислород, включающая реакции:



где DpH₂ — молекула дипептида (аланилаланин, аланилвалин, аланилнорвалин, аланиллейцин, аланилнорлейцин), DpH⁻ и Dp²⁻ — соответственно одно- и двухзарядные анионы дипептида.

Для приведенной выше схемы равновесий (уравнение (1)—(12)), аналогично методике, описанной в работах [1, 2], была составлена математическая модель процесса, полученная совместным решением уравнений материального баланса по кобальту, дипептиду, и уравнения электронейтральности, в которых концентрации всех компонентов уравнений выражены через равновесные концентрации свободных ионов кобальта, свободного дипептида и экспериментально определяемые концентрации водородных ионов.

Расчет индивидуальных констант комплексообразования и оксигенации кобальта (II) с дипептидами в воздушной среде проводили, решая на ЭВМ математическую модель процесса используя экспериментальные данные рН-метрического титрования щелочью растворов смеси соли кобальта (II) и дипептида (мольное отношение 1:2) на воздухе, приведенные в табл. 1.

Значения констант K₁—K₇ (комплексообразования в инертной атмосфере) получены нами

Т а б л и ц а 1

Данные pH-метрического титрования системы кобальт (II)—дипептид (аланилового ряда) в атмосфере воздуха ($[\text{Co}^{2+}] : [\text{DpH}_2] = 1:2$, $t=25^\circ\text{C}$, $\mu=0.1$ (KNO_3), $\alpha=\text{мольKOH/мольCo}^{2+}$)

α	pH					α	pH				
	Alaala	Ala n-val	Ala n-leu	Alaval	Alaleu		Alaala	Ala n-val	Ala n-leu	Alaval	Alaleu
0.25	7.02	7.21	7.50	7.34	7.55	2.50	10.27	10.30	10.28	10.45	10.42
0.50	7.80	7.48	7.93	7.80	7.87	2.75	10.30	10.60	10.57	10.88	10.50
0.75	7.90	7.72	8.10	7.97	8.05	3.00	10.47	10.80	10.60	10.95	10.65
1.00	8.03	7.91	8.23	8.02	8.15	3.25	10.75	10.91	10.87	11.08	10.90
1.25	8.10	8.17	8.51	8.17	8.50	3.50	11.05	11.05	11.10	11.23	11.01
1.50	8.45	8.58	8.80	8.32	8.87	3.75	11.50	11.48	11.54	11.38	11.31
1.75	8.93	9.03	9.12	9.01	9.13	4.00	11.53	11.60	11.60	11.50	11.64
2.00	9.57	9.60	9.64	9.51	9.57	4.25	11.54	11.62	11.68	11.52	11.80
2.25	10.03	10.10	10.10	10.11	10.07						

П р и м е ч а н и е. В таблице приведены средние значения, доверительные границы не превышают ± 0.07 .

Т а б л и ц а 2

Значения логарифмов индивидуальных констант равновесия в системе кобальт (II)—дипептид (аланилового ряда)—кислород в атмосфере воздуха ($t=25^\circ\text{C}$; $\mu=0.1$ (KNO_3))

Дипептид	$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg K_3$	$\lg K_4$	$\lg K_5$	$\lg K_6$	$\lg K_7$	$\lg K_8$	$\lg K_9$	$\lg K_{10}$	$\lg K_{11}$	$\lg K_{12}$
Аланилаланин	-8.40	3.38	2.14	-11.14	-10.66	-10.84	2.62	7.70	6.78	-10.27	-10.49	7.35
Аланилнорвалин	-8.45	3.12	2.15	-11.05	-10.52	-10.83	2.68	7.76	6.75	-10.20	-10.45	7.38
Аланилнорлейцин	-8.49	3.04	2.08	-11.11	-10.48	-10.65	2.71	7.84	6.84	-10.08	-10.22	7.41
Аланилвалин	-8.44	2.66	2.02	-10.98	-10.38	-10.55	2.62	7.86	6.80	-9.96	-10.08	7.39
Аланиллейцин	-8.31	2.57	2.01	-10.92	-10.13	-10.47	2.80	7.92	6.82	-9.88	-9.96	7.41

ранее [7], константы K_{11} , K_{12} рассчитаны по уравнениям (13) и (14) и являются производными константами:

$$K_{11} = \frac{K_6^2 K_8}{K_9 K_{10}}; \quad (13) \quad K_{12} = \frac{K_9 K_{10}}{K_6}. \quad (14)$$

Полученные значения индивидуальных констант приведены в табл. 2.

Адекватность математической модели реальному процессу проверялась сравнением константы K_3 , полученной расчетным путем по математической модели со значением, взятым из литературы [8], отклонение значения константы, рассчитанной по модели, от значения константы, взятой из литературы, составляет не более 0.22 логарифмических единиц; сравнением кривых титрования, полученных экспериментальным путем (точки на рисунке) с кривыми титрования рассчитанными по математической модели (линии на рисунке), доверительные границы не превышают 0.1 ед. pH.

РЕЗЮМЕ. pH-Метрично досліджено процес комплексоутворення у системах кобальт (II)—дипептид (аланілаланін, аланілнорвалін, аланілнорлейцин, аланілвалін, аланіллейцин)—кисень при 25°C та йонній силі 0.1 (KNO_3). Запропоновано схему рівноваг, складено математичну модель процесу і розраховано індивідуальні константи рівноваг усіх стадій процесу.

SUMMARY. We have studied process of complex formation in system of cobalt (II)—dipeptide (alanilalanin, alanilnorvalin, alanilnorleitein, alanilvalin, alanilleitein)—oxygen of air at 25°C and ion force 0.1 (KNO_3), with the help of pH-measuring. We propose a scheme of equilibriums. We have make up mathematical model and have calculated individual equilibrium constants of all steps of this process.

1. Паладе Д.М., Ганнова Ю.Н. // ВХХТ. -2002. -№ 6. -С. 32—36.
2. Ганнова Ю.Н., Паладе Д.М. Наук. праці ДонНТУ. Сер. хім. і хім. технол. -2004. -Вип. 77. -С. 17—22.

3. Химмельблау Д. Прикладное нелинейное программирование. -М.: Мир. 1975.
4. Ожерельев И.Д., Антонова Г.В. Деп. ОНИИТЭ-ХИМ, № 1150-ХИ 86. -1987.
5. Щербакова Э.С., Бугаевский А.А., Карпов И.И. и др. Математические вопросы исследования химических равновесий. -Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1978.
6. Паладе Д.М., Ганнова Ю.Н. // Координац. химия. -2003. -29, № 2. -С. 113—116.
7. Паладе Д.М., Ганнова Ю.Н. // ВХХТ. -2002. -№ 1. -С. 11—14.
8. Константы устойчивости комплексов металлов с библигандами / Под ред. К.Б. Яцимирского. -Киев.: Наук. думка, 1979.

Донецкий государственный технический университет

Поступила 16.12.2004

УДК 669.783

И.А. Блайда, Л.И. Слюсаренко, Т.П. Шанина

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ГЕРМАНИЙСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

Фазовый состав германийсодержащего сырья исследовали химическими и физическими методами, основываясь на изучении поведения германия при действии на образцы различных реагентов в сочетании с нагреванием, окислением или восстановлением. Данный методологический подход позволил установить распределение германия по фазам продуктов, что важно с технологической точки зрения для правильного выбора способов вскрытия исходного сырья.

Изучение фазового состава комплексного германийсодержащего сырья является важным с технологической точки зрения вопросом, поскольку позволяет установить формы нахождения германия в сырье и макрокомпоненты, к которым они приурочены. Решение этого вопроса должно базироваться на определенных методологических предпосылках, основанных на сочетании целого ряда физико-химических исследований, поскольку произвести точную идентификацию соединений германия известными классическими методами не представляется возможным из-за его присутствия в сырье в качестве микропримеси. В настоящей работе приводятся результаты по изучению фазового состава сульфидного германийсодержащего сырья, являющегося отходом свинцово-цинкового производства (продукт 1), и возгонов от сжигания энергетических углей (про-

дукт 2). Состав продуктов приведен в табл. 1.

Предложенная схема фазового анализа исходного сырья основывалась на изучении поведения германия при действии на образец различных реагентов в сочетании с нагреванием, окислением или восстановлением [1]. Полученные результаты интерпретировались с использованием данных рентгенофазового исследования образцов. Химический анализ продуктов на содержание металлов осуществляли с применением метода атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе ААС-1 [2], германий определяли титрованием трипирокатехингерманиевой кислоты на приборе Ионмер ЭВ-74 [3], рентгенограммы записывали на дифрактометре УРС-50ИМ.

Для расчета фазового состава соединений германия в исследуемом сырье использовались следующие соотношения, установленные авто-

Т а б л и ц а 1

Химический состав германийсодержащих материалов

Продукт	Содержание, %							
	Ge	Pb	Al	Si	Fe _{общ}	Zn	Ca+Mg	S
Сульфидный свинцово-цинкового производства (1)	0.32	28.74	0.48	7.72	2.15	5.22	5.14	13.98
Возгоны от сжигания углей (2)	0.36	1.20	6.67	23.15	3.33	1.02	8.01	2.82

© И.А. Блайда, Л.И. Слюсаренко, Т.П. Шанина, 2006