

$C_p^0 \sim f(T)$ для всех соединений обнаружены резкие аномальные скачки — λ -образные эффекты, относящиеся к фазовому переходу II рода. Рассчитаны значения термодинамических функций $C_p^0(T)$, $S^0(T)$, $H^0(T) - H^0(298,15)$, $\Phi^{xx}(T)$. Наличие фазового перехода II рода на кривой теплоемкостей дает возможность предположить, что данные соединения могут обладать уникальными электрофизическими свойствами.

Результаты исследований могут представлять интерес для 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.

Список литературы

1. Дюсекеева А.Т. Синтез и свойства двойных селенатов, теллуридов некоторых d-элементов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01. — Караганда: Изд-во КарГУ, 2008. — 19 с.
2. Рустембеков К.Т. Синтез, свойства неорганических соединений на основе халькогенов и их поведение в гидрохимических процессах: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.01. — Караганда: Изд-во КарГУ, 2009. — 32 с.
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. — 543 с.
5. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. — М.: Изд-во МГУ, 1976. — 256 с.
6. Платунов Е.С., Буравой С.Е., Курепин В.В., Петров Г.С. Теплофизические измерения и приборы. — Л.: Машиностроение, 1986. — 256 с.
7. Техническое описание и инструкции по эксплуатации ИТ-С-400. — Актюбинск: Актюбинский завод «Эталон», 1986. — 48 с.
8. Спиридонов В.П., Лопаткин Л.В. Математическая обработка экспериментальных данных. — М.: Изд-во МГУ, 1970. — 221 с.
9. Резницкий Л.А. Калориметрия твердого тела. — М.: Изд-во МГУ, 1981. — 183 с.
10. Robie R.A., Hewingway B.S., Fisher I.R. Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298,15 and (10⁵ Paskals) Pressure and at Higher Temperatures. — Washington: United States Government Printing Office, 1978. — 456 p.
11. Кумок В.Н. Проблема согласования методов оценки термодинамических констант // Прямые и обратные задачи химической термодинамики. — Новосибирск: Наука, 1987. — С. 108–123.

УДК 546.244:[542.91 + 541.1]

К.Т.Рустембеков, А.Т.Дюсекеева

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ И СТРОЕНИЕ ТЕЛЛУРИТОВ НЕКОТОРЫХ s-d-ЭЛЕМЕНТОВ

Зерттелетін қосылыстар құрылымындағы байланыс ұзындығы және валенттік бұрыштарына кванттық-химиялық есептеулер жүргізу арқылы мырыш және кадмийдің s-элементтерімен жаңа қос теллурииттерінің геометриялық құрылыс модельдері ұсынылды.

Models of geometrical structure of new double zinc and cadmium tellurites with s-elements on the basis of quant-chemical calculations on length of communication and valent corner in structures of investigated connections were offered.

Новые представления о химических соединениях и материалах на основе производных элементов 6A группы Периодической системы, о путях и механизмах их формирования, структуре, реакционной способности, как и об их физических свойствах представляют большой научный и практический интерес. Полезность новых знаний объясняется тем, что, во-первых, халькогенсодержащие вещества образуются во многих процессах, связанных с добычей и переработкой природного сырья.

Во-вторых, производные халькогенов всегда присутствуют в отходах и побочных продуктах разнообразных технологических процессов и, следовательно, могут рассматриваться как потенциальные сырьевые источники. В-третьих, они часто входят в состав разнообразных материалов и продуктов, в том числе абсолютно новых. К последним относятся материалы с уникальными электрическими свойствами — сверхпроводимостью, полупроводниковыми свойствами и т.п. Особый интерес в последнем плане, как, впрочем, и для других сфер применения, представляют соединения с нетрадиционными степенями окисления-восстановления халькогенов, а также соединения, в состав которых входят сразу несколько элементов 6А группы, в том числе и кислород. Немного особняком отстоят неорганические соединения халькогенов с полимерным характером, которые, несмотря на относительно слабую изученность, уже сейчас видятся как компоненты перспективных материалов. Поэтому следует отметить, что новейшие знания, касающиеся химии халькогенов и их соединений, представляются актуальными, поскольку имеют широкое применение сейчас и, без сомнения, будут востребованы в будущем.

В связи с этим нами на протяжении ряда лет проводятся систематические исследования по поиску и разработке научных основ направленного синтеза полиселенит-(селенат)-ов, полителлуритов и двойных селенат-(теллурит)-ов *s-d*-элементов и изучение их состава, строения, рентгенографических, термодинамических и электрофизических свойств [1–4].

В данной работе представлены результаты квантово-химических исследований по установлению строения теллуритов некоторых *s-d*-элементов. Необходимые для исследования двойные теллуриты цинка и кадмия были синтезированы твердофазным способом из соответствующих стехиометрических количеств оксида теллура (IV) марки «ос.ч.» и оксидов цинка, кадмия и карбонатов щелочных, щелочноземельных металлов квалификации «х.ч.» [5, 6].

Индивидуальность соединений контролировалась химическим, рентгенофазовым анализами и ИК-спектроскопией [5–10]. Результаты химического анализа свидетельствуют, что составы синтезированных соединений соответствуют стехиометрическим количествам составляющих веществ, что подтверждается удовлетворительным совпадением экспериментальных и вычисленных количеств компонентов. С целью определения равновесного состава, параметров элементарной ячейки и типа сингонии фаз проводили рентгенографическое исследование теллуритов цинка и кадмия с *s*-элементами. Индексирование рентгенограмм порошков проводили методом гомологии. Достоверность индексирования контролировалась удовлетворительным совпадением экспериментальных и расчетных значений ($10^4/d^2$), а также согласованностью значений рентгеновской и пикнометрической плотностей исследуемых соединений. Как известно, инфракрасная спектроскопия является одним из наиболее важных методов для определения строения и идентификации неизвестных неорганических веществ. Этот метод дает непосредственную информацию о присутствии или отсутствии в молекуле ряда функциональных групп. Совокупность результатов этих методов послужила дополнительным подтверждением предлагаемых моделей строения синтезированных соединений.

Квантово-химические исследования устойчивой геометрии двойных теллуритов *s-d*-элементов выполнены квантово-химическим программным пакетом Gaussian-2003, пиктографический анализ был проведен с помощью графического драйвера Gauss View-2003 [3, 4].

В таблице представлены результаты квантово-химических расчетов исследуемых теллуритов цинка и кадмия с *s*-элементами, которые соответствуют устойчивому состоянию (основные длины связей (*d*), величины валентных углов (ω)) структур соединений.

Т а б л и ц а

Основные геометрические параметры структуры двойных теллуритов цинка и кадмия по данным квантово-химических расчетов

Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω , град.
1	2	3	4
$\text{Na}_2\text{Zn}(\text{TeO}_3)_2$			
O(2)-Te(1)	2,03	O(3)-Te(1)-O(2)	116
O(3)-Te(1)	2,03	O(4)-Te(1)-O(2)	116
O(4)-Te(1)	2,03	Na(5)-O(3)-Te(1)	110
Na(5)-O(3)	2,06	Na(6)-O(4)-Te(1)	110
Na(6)-O(4)	2,06	Te(7)-O(2)-Te(1)	90
Te(7)-O(2)	2,03	O(8)-Te(7)-O(2)	91

1	2	3	4
O(8)-Te(7)	2,03	O(9)-Te(7)-O(2)	115
O(9)-Te(7)	2,03	O(10)-Te(7)-O(2)	115
O(10)-Te(7)	2,03	Zn(11)-Te(7)-O(2)	90
Zn(11)-O(10)	1,86		
$K_2Zn(TeO_3)_2$			
O(2)-Te(1)	2,03	O(3)-Te(1)-O(2)	116
O(3)-Te(1)	2,03	O(4)-Te(1)-O(2)	116
O(4)-Te(1)	2,03	K(5)-O(3)-Te(1)	110
K(5)-O(3)	2,70	K(6)-O(4)-Te(1)	110
K(6)-O(4)	2,70	Te(7)-O(2)-Te(1)	90
Te(7)-O(2)	2,04	O(8)-Te(7)-O(2)	91
O(8)-Te(7)	2,04	O(9)-Te(7)-O(2)	119
O(9)-Te(7)	2,16	O(10)-Te(7)-O(2)	119
O(10)-Te(7)	2,16	Zn(11)-Te(7)-O(2)	80
Zn(11)-O(10)	1,86		
$MgZn(TeO_3)_2$			
O(2)-Te(1)	2,02	O(3)-Te(1)-O(2)	120
O(3)-Te(1)	2,17	O(4)-Te(1)-O(2)	120
O(4)-Te(1)	2,17	Mg(5)-O(4)-Te(1)	80
Mg(5)-O(4)	1,96	Te(6)-O(2)-Te(1)	90
Te(6)-O(2)	2,03	O(7)-Te(1)-O(2)	91
O(7)-Te(6)	2,03	O(8)-Te(6)-O(2)	119
O(8)-Te(6)	2,16	O(9)-Te(6)-O(2)	119
O(9)-Te(6)	2,16	Zn(10)-Te(6)-O(2)	80
Zn(10)-O(9)	1,86		
$CaZn(TeO_3)_2$			
O(2)-Te(1)	2,02	O(3)-Te(1)-O(2)	117
O(3)-Te(1)	2,19	O(4)-Te(1)-O(2)	117
O(4)-Te(1)	2,19	Ca(5)-O(4)-Te(1)	85
Ca(5)-O(4)	2,33	Te(6)-O(2)-Te(1)	90
Te(6)-O(2)	2,03	O(7)-Te(1)-O(2)	92
O(7)-Te(6)	2,03	O(8)-Te(6)-O(2)	119
O(8)-Te(6)	2,16	O(9)-Te(6)-O(2)	119
O(9)-Te(6)	2,16	Zn(10)-Te(6)-O(2)	80
Zn(10)-O(9)	1,86		
$SrZn(TeO_3)_2$			
O(2)-Te(1)	2,02	O(3)-Te(1)-O(2)	117
O(3)-Te(1)	2,20	O(4)-Te(1)-O(2)	117
O(4)-Te(1)	2,20	Sr(5)-O(4)-Te(1)	86
Sr(5)-O(4)	2,51	Te(6)-O(2)-Te(1)	90
Te(6)-O(2)	2,03	O(7)-Te(1)-O(2)	92
O(7)-Te(6)	2,03	O(8)-Te(6)-O(2)	119
O(8)-Te(6)	2,16	O(9)-Te(6)-O(2)	119
O(9)-Te(6)	2,16	Zn(10)-Te(6)-O(2)	80
Zn(10)-O(9)	1,86		
$MgCd(TeO_3)_2$			
O(2)-Te(1)	2,02	O(3)-Te(1)-O(2)	119
O(3)-Te(1)	2,17	O(4)-Te(1)-O(2)	119
O(4)-Te(1)	2,17	Mg(5)-O(4)-Te(1)	80
Cd(5)-O(4)	2,01	Te(6)-O(2)-Te(1)	90
Te(6)-O(2)	2,03	O(7)-Te(1)-O(2)	91
O(7)-Te(6)	2,03	O(8)-Te(6)-O(2)	118
O(8)-Te(6)	2,16	O(9)-Te(6)-O(2)	119
O(9)-Te(6)	2,16	Cd(10)-Te(6)-O(2)	80
Mg(10)-O(9)	1,96		
$CaCd(TeO_3)_2$			
O(2)-Te(1)	2,03	O(3)-Te(1)-O(2)	119
O(3)-Te(1)	2,17	O(4)-Te(1)-O(2)	119

1	2	3	4
O(4)-Te(1)	2,17	Ca(5)-O(4)-Te(1)	80
Cd(5)-O(4)	2,01	Te(6)-O(2)-Te(1)	90
Te(6)-O(2)	2,03	O(7)-Te(1)-O(2)	91
O(7)-Te(6)	2,03	O(8)-Te(6)-O(2)	116
O(8)-Te(6)	2,19	O(9)-Te(6)-O(2)	116
O(9)-Te(6)	2,19	Cd(10)-Te(6)-O(2)	84
Ca(10)-O(9)	2,33		
SrCd(TeO ₃) ₂			
O(2)-Te(1)	2,03	O(3)-Te(1)-O(2)	119
O(3)-Te(1)	2,17	O(4)-Te(1)-O(2)	119
O(4)-Te(1)	2,17	Sr(5)-O(4)-Te(1)	80
Cd(5)-O(4)	2,01	Te(6)-O(2)-Te(1)	90
Te(6)-O(2)	2,03	O(7)-Te(1)-O(2)	91
O(7)-Te(6)	2,03	O(8)-Te(6)-O(2)	115
O(8)-Te(6)	2,19	O(9)-Te(6)-O(2)	116
O(9)-Te(6)	2,51	Cd(10)-Te(6)-O(2)	86
Sr(10)-O(9)	2,33		

На основании результатов РФА, ИК-спектроскопии и квантово-химических расчетов были предложены модели строения синтезированных соединений, изображенных на рисунке.

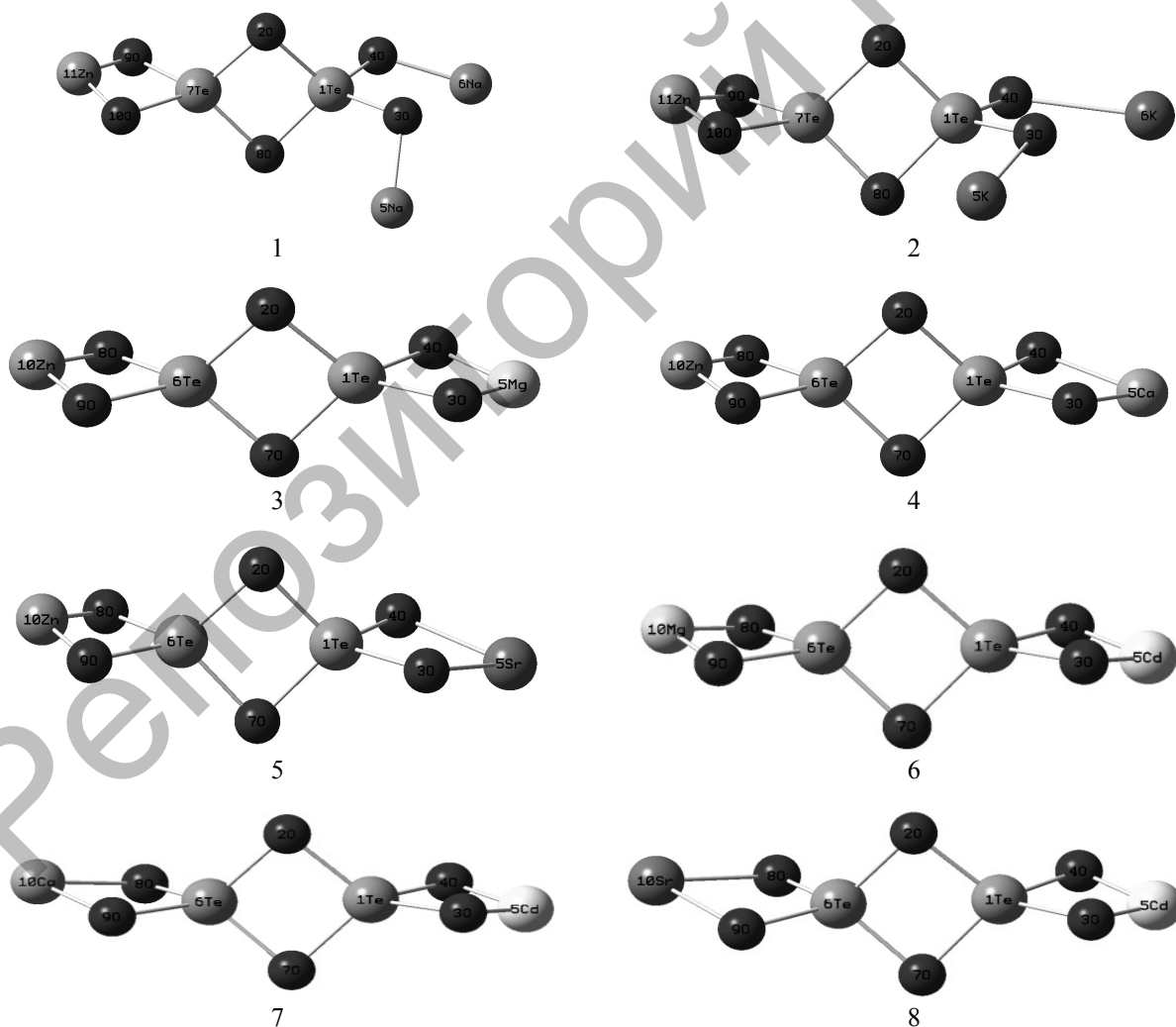


Рис. Модели геометрического строения теллуридов цинка и кадмия с *s*-элементами: 1 — Na₂Zn(TeO₃)₂; 2 — K₂Zn(TeO₃)₂; 3 — MgZn(TeO₃)₂; 4 — CaZn(TeO₃)₂; 5 — SrZn(TeO₃)₂; 6 — MgCd(TeO₃)₂; 7 — CaCd(TeO₃)₂; 8 — SrCd(TeO₃)₂

Таким образом, проведенные квантово-химические расчеты по длине связи и валентному углу в структурах исследуемых соединений позволили предложить модели геометрического строения новых двойных теллуридов цинка и кадмия с *s*-элементами, которые хорошо согласуются с данными ИК-спектроскопии [3, 4, 9–13]. Результаты работы могут быть использованы для выявления зависимости «состав–строение–свойства» в ряду производных халькогенов.

Список литературы

1. *Рустембеков К.Т.* О возможности синтеза полиселенидов и полиселенатов *s*-элементов // Теоретическая и экспериментальная химия: Материалы междунар. науч.-практ. конф., посвящ. 30-летию КарГУ им. Е.А.Букетова. — Караганда: Изд-во КарГУ, 2002. — С. 180–182.
2. *Қасымова М.С.* *s*-элементтері полиселенит-(селенат)-тары мен полителлуридтерінің синтезі және термодинамикасы: Хим. ғыл. канд. ... автореф.: 02.00.01, 02.00.04. — Қарағанды: ҚарМУ, 2002. — 29 б.
3. *Дюсекеева А.Т.* Синтез и свойства двойных селенатов, теллуридов некоторых *d*-элементов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01. — Караганда: Изд-во КарГУ, 2008. — 19 с.
4. *Рустембеков К.Т.* Синтез, свойства неорганических соединений на основе халькогенов и их поведение в гидрохимических процессах: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.01. — Караганда: Изд-во КарГУ, 2009. — 32 с.
5. *Рустембеков К.Т., Дюсекеева А.Т., Мустафин Е.С.* Синтез и рентгенографическое исследование теллурида цинка-калия // Вестн. КарГУ. Сер. Химия. — 2007. — № 3(47). — С. 70–71.
6. *Рустембеков К.Т.* Синтез и рентгенография, калориметрия нового двойного теллурида $MgCd(TeO_3)_2$ // Известия НАН РК. Сер. хим. — 2008. — № 4(370). — С. 73–77.
7. *Дюсекеева А.Т., Рустембеков К.Т., Мустафин Е.С.* Рентгенографические характеристики теллурида цинка-натрия // Materialy IV mezinarodni vedecko-prakticka konference «Veda a technologie: krok do budoucnosti — 2008». — Dil 15. Chemie a chemicka technologie: Praha. — 2008. — С. 92–94.
8. *Рустембеков К.Т., Дюсекеева А.Т., Шарипова З.М., Жумадилов Е.К.* Рентгенографические, термодинамические и электрофизические свойства двойного теллурида натрия-цинка // Изв. Томского политех. ун-та. — 2009. — Т. 315. — № 3. — С. 16–19.
9. *Рустембеков К.Т.* Колебательные спектры и строение двойных селенатов натрия // Вестн. Рос. ун-та дружбы народов. Сер. Инженерные исследования. — 2009. — № 3. — С. 110–112.
10. *Дюсекеева А.Т., Рустембеков К.Т.* Структура сложного теллурида кадмия-натрия // Вестн. КарГУ. Сер. Химия. — 2008. — № 1(49). — С. 16–19.
11. *Григорьев Ф.В., Зюбин А.С., Дембовский С.А.* Квантово-химическое моделирование структуры стабильности и ИК-спектров дефектов с участием атомов теллура в аморфном селене // ЖНХ РАН. — 2004. — Т. 49. — № 4. — С. 631–635.
12. *Соломоник В.Г., Маренич А.В.* Строение, силовые поля колебательные спектры молекул теллуридов щелочных металлов по данным АВ IВNIO // Ж. структ. хим. РАН. — 1999. — Т. 40. — № 3. — С. 431–443.
13. *Дюсекеева А.Т., Рустембеков К.Т.* Колебательные спектры и строение дителлуридокадмата натрия // Академик Ш.Есенов — его роль в развитии науки и техники и в освоении природных ресурсов Казахстана: Материалы респ. науч.-практ. конф., посвящ. 80-летию Ш.Есенова (22–23 нояб. 2007 г.) — Т. 2. — Актау: АктГУ, 2007. — С. 171–173.