


САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Сидоров
Юрий Викторович 

ГИДРОЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ОБЪЕМНЫЕ
ИЗМЕНЕНИЯ В РАСТВОРАХ И ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ
 $M(NO_3)_2 \cdot L \cdot OH^- \cdot nH_2O$ ($M = Cu^{2+}, Hg^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}$; $L = Cl^-, Br^-, I^-, NH_3$)

Специальность 02 00 01 неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Санкт-Петербург

2004

Работа выполнена на кафедре неорганической химии химического факультета Санкт-Петербургского государственного университета

Научный руководитель

доктор химических наук, профессор
Ким Александрович Бурков

Официальные оппоненты

доктор химических наук, профессор
Юрий Андреевич Макашев

доктор химических наук, профессор
Дмитрий Николаевич Суглобов

Ведущая организация

Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров

Защита состоится 11 марта 2004 г в 15 часов на заседании диссертационного совета Д 212 232 41 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора наук в Санкт-Петербургском государственном университете по адресу 199004, Санкт-Петербург, Средний пр В О , д 41/43, Большая химическая аудитория

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке им А М Горького Санкт-Петербургского государственного университета

Автореферат разослан 1 февраля 2004 г

Ученый секретарь
диссертационного совета



Тверьянович Ю С

2006-4
10722

2164348
1

Общая характеристика работы

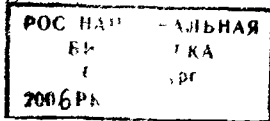
Актуальность темы. Процессы гидролиза и комплексообразования в значительной степени определяют состояние ионов металлов в водно-солевых системах. К настоящему времени хорошо изучены гидролитические равновесия только в гомогенных растворах – известны основные формы гидроксокомплексов, в том числе полиядерных, их термодинамические характеристики, зависимость их от температуры, ионной силы. Однако подавляющее большинство исследований гидролиза проводилось в отсутствие ацидокомплексобразования. Кроме того, практически неизвестны попытки изучить гидролитические превращения ионов металлов как последовательность непрерывно протекающих взаимодействий [гидролиз – гидролитическая полимеризация (оляция) – образование оксополимеров (оксооляция)] при переходе от аквакомплексов в растворе к твердофазным оксо-гидроксо соединениям. В то же время, интерес к таким системам обусловлен необходимостью понимания многих процессов, протекающих в природных условиях, а также на различных стадиях технологических производств. Особенно актуально изучение сложных, в т.ч. гетерогенных систем, в которых протекают химические взаимодействия с образованием смешанных оксо-гидроксоацидосоединений в растворе и в твердой фазе. Гидролитические превращения в гетерогенных системах не исследованы, и одна из причин этого – проблема выбора подходящего физико-химического метода.

Вместе с тем, известно, что объемные свойства растворов (кажущийся и парциальный молярный объем и изменение объема в химической реакции) весьма чувствительны к межчастичным (ион-ион, ион-растворитель и растворитель-растворитель) взаимодействиям. Ранее были изучены изменения объема для относительно простых химических реакций (нейтрализации и др.), в то время как информация о возможности использования объемных свойств для изучения систем с гидролитическими превращениями практически неизвестна. Данная работа направлена на выявление основных закономерностей изменения объемных свойств при гидролитических превращениях в растворах и гетерогенных системах.

Цель работы. Установить закономерности изменения молярного объема на различных стадиях гидролитических превращений (моноядерный гидролиз, оляция, оксооляция, образование твердофазных оксо-гидроксо соединений) и комплексообразования, используя полученные данные, выявить влияние конкуренции гидролитических превращений и комплексообразования на формирование промежуточных и конечных продуктов взаимодействий в зависимости от соотношения концентраций компонентов (M^{n+} , L, OH^-) и природы лиганда L.

Для реализации цели были выбраны следующие объекты:

- системы с доминирующими гидролитическими превращениями $M(NO_3)_n$, $(H^+)OH^-H_2O$ ($M = Al^{3+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}, Hg^{2+}$),
- системы с доминирующим комплексообразованием $Hg(NO_3)_2$, $(H^+)L-H_2O$ ($L = Cl^-, Br^-, SCN^-, I^-$).



- системы, в которых возможна конкуренция гидролитических превращений и комплексообразования $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $(\text{H}^+) \text{NH}_{3\text{aq}} \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, $(\text{H}^+) \text{L} \text{OH}^- \text{H}_2\text{O}$ ($\text{L} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^-)

Научная новизна.

- 1 Впервые исследованы изменения молярного объема при гидролитических превращениях ионов металлов, в том числе в гетерогенных системах
- 2 Получены количественные данные по изменениям молярного объема и выявлены закономерности объемных изменений на различных стадиях гидролитических превращений
- 3 Установлены формы промежуточных оксо-гидроксо соединений, образующихся при гидролизе в гетерогенных системах M'^+ , $(\text{H}^+) \text{OH}^- \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}'^+ = \text{Hg}^{2+}$, Cu^{2+}) и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $(\text{H}^+) \text{NH}_{3\text{aq}} \text{H}_2\text{O}$ в нитратных средах
- 4 Впервые выявлено влияние комплексообразования на объемные свойства для систем $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, $(\text{H}^+) \text{KL}^- \text{H}_2\text{O}$ в зависимости от природы галогенид-иона L , включая область гетерогенности
- 5 Показано влияние природы галогенид-иона на гидролитические превращения ионов Hg^{2+} в системах $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, $(\text{H}^+) \text{KL}^- \text{KOH}^- \text{H}_2\text{O}$ ($\text{L} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^-), выражающееся в различных конечных продуктах взаимодействия HgO , $\text{Hg}_5\text{O}_4\text{Br}_2$, HgI_4^{2-}

Практическая значимость. Показана возможность применения метода дилагометрии для выбора оптимальных условий формирования промежуточных твердофазных соединений при гидролитических превращениях в гетерогенных системах. Результаты работы могут быть использованы для разработки методик синтеза в мягких условиях катализаторов, сорбентов и т.п. на основе оксидно-гидроксидных материалов

Основные положения, выносимые на защиту.

- применимость дилагометрического метода для изучения гидролитических превращений в растворах и гетерогенных системах и для определения стехиометрии образующихся соединений,
- закономерности объемных изменений на различных стадиях гидролитических превращений в растворах и гетерогенных системах,
- влияние природы лиганда L на образование промежуточных и конечных продуктов гидролиза в системах $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $(\text{H}^+) \text{NH}_3 \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, $(\text{H}^+) \text{L} \text{OH}^- \text{H}_2\text{O}$ ($\text{L} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^-)

Апробация работы и публикации. Результаты работы были представлены на V Всероссийской конференции «Физикохимия ультрадисперсных систем» (Екатеринбург, 2000 г.), Fifth International Conference on Nanostructured Materials (Sendai, Japan 2000), XX Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Ростов-на-Дону, 2001 г.), XV Украинской конференции по неорганической химии с международным участием (Киев, 2001), VIII Международной конференции «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах» (Иваново, 2001 г.), XIV Международной конференции по химической термодинамике (Санкт-Петербург, 2002), двух

итоговых сессиях Ученого Совета РГГУ (2001, 2002 гг.), 8th Eurasian Conference on Chemical Sciences, (Hanoi, Viet Nam, 2003)

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 15 печатных работ, из них 5 статей и 10 тезисов конференций

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы, включающего 108 наименований. Магериал изложен на 128 страницах машинописного текста, содержит 7 таблиц, 44 рисунка

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы, сформулирована цель работы, охарактеризована научная новизна и практическая значимость проведенных исследований

Первая глава представляет собой литературный обзор. В первом разделе главы кратко описаны основные положения, касающиеся гидролиза ионов металлов в растворах. Во втором разделе несколько подробнее рассмотрено состояние ионов ртути(II) в растворах и в твердофазных соединениях. Третий раздел посвящен данным по изменениям объема и методу дилатометрии.

Во второй главе описаны методы эксперимента и расчета. Объемные изменения были измерены с помощью прецизионного дилатометра-титратора, соединенного с измерительным капилляром ($d = 0,4$ мм). Температура $25,00^\circ\text{C}$ поддерживалась с необходимой точностью $\pm 0,01^\circ\text{C}$ системой из двух последовательно соединенных ультратермостатов и воздушного термостата.

Экспериментальные данные дилатометрии представлены в виде диаграмм зависимости изменения молярного объема ΔV_M ($\text{см}^3/\text{моль}$) (рассчитываемого как отношение абсолютного изменения объема ΔV (см^3) к числу молей ионов металла) от мольного отношения N (для систем $\text{M}(\text{NO}_3)_2, (\text{H}^+) \text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ $N_{\text{OH}^-} = (n_{\text{OH}^-} - n_{\text{H}^+})/n_{\text{M}}$; для систем $\text{Hg}(\text{NO}_2)_2, (\text{H}^+) \text{KL} \text{H}_2\text{O}$ $N_{\text{L}} = n_{\text{L}}/n_{\text{Hg}}$; для систем $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2, (\text{H}^+) \text{L-OH} - \text{H}_2\text{O}$ $N_{\text{OH}^-} = n_{\text{OH}^-}/n_{\text{Hg}}$, $N_{\text{L-OH}} = (n_{\text{L}} + n_{\text{OH}^-})/n_{\text{Hg}}$, n – количество молей). Для получения количественной информации об изменениях объема при образовании отдельных частиц, обработка данных дилатометрии осуществлялась нелинейным методом наименьших квадратов по аддитивной схеме

$$\Delta V_M = \sum_{i=1}^N (\alpha_i \cdot \Delta V_i) \quad (1)$$

Здесь ΔV_i – изменение объема при образовании одного моля i -той формы, α_i – ее доля

Показателем сходимости экспериментальных ($\Delta V^{\text{эксп}}$) и расчетных ($\Delta V^{\text{расч}}$) точек был приведенный критерий Фишера ($F_{\text{Ф}}$), вычисляемый как сумма взвешенных квадратичных отклонений, отнесенная к числу степеней свободы m (уравнение (2)) ($m = Q - k$, Q – количество экспериментальных точек, k – общее число определяемых параметров)

$$F_{\text{изр}} = \frac{Q}{\sum_{j=1}^n \{(\Delta V^{\text{клин}} - \Delta V^{\text{меч}})^2 / ((\sigma \Delta V^{\text{клин}})^2 + (\Delta \Delta V)^2)\} / m} F_{\text{изр}} < 2 \quad (2)$$

Здесь σ – относительная ошибка определения, $\Delta \Delta V$ – абсолютная ошибка определения

В тех случаях, когда вычислялись изменения объема, соответствующие тем или иным взаимодействиям, использовался линейный метод наименьших квадратов для обработки отдельных прямолинейных областей dilatометрических зависимостей. Погрешность измерения величин ΔV_M для всех изученных систем не превышала $\pm 0.1 \text{ см}^3/\text{моль}$

pH растворов измерялся с помощью иономера ЭВ-74 со стеклянным электродом. В качестве дополнительных методов для идентификации образующихся твердофазных соединений были использованы рентгенофазовый анализ (дифрактометр ДРОН-3, Cu K α) и спектроскопия комбинационного рассеяния (Renishaw Ramascope, 4000-200 см^{-1})

В третьей главе изложены основные результаты работы

Для всех изученных систем зависимости изменения объема представляют собой совокупность прямолинейных отрезков, характеризующихся различными знаками и величинами углов наклона. Отрезки пересекаются в точках, называемых «особыми». Некоторые из «особых» точек соответствуют стехиометрии образующихся соединений, т.е. являются сингулярными

Сравнительный анализ величины и знака изменения объема ΔV_M совместно с данными потенциометрии растворов, диаграммами распределения гидроксокомплексных форм, спектрами КР и результатами рентгенофазового анализа образующихся твердых фаз позволили оценить возможности и условия применения метода dilatометрии для изучения гидролитических превращений в растворах и гетерогенных системах

3.1. Гидролитические превращения в системах $M(\text{NO}_3)_n$, (H^+) -OH- H_2O ($M = \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$). Исследования гидролитических превращений проводились для ионов $\text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$ в нитратной среде. Для обсуждения в данном разделе выбраны экспериментальные данные для систем $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, (H^+) OH- H_2O и $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, (H^+) -OH- H_2O , (H^+) – избыточная кислота, добавляемая для предотвращения самопроизвольного гидролиза), представляющих собой типичные примеры различного гидролитического поведения ионов металлов

На рис. 1 (а, б) представлены результаты dilatометрического и потенциометрического изучения гидролитических превращений ионов алюминия, а также диаграмма распределения долей (α) форм гидроксокомплексов, построенная на основании расчетов нелинейным методом наименьших квадратов. Dilatометрическая кривая гидролитических превращений (рис. 1а) является зависимостью $\Delta V_M = f(N)$ и состоит из прямолинейных областей АВ, ВС, CD, DE, характеризующихся различными величинами изменения молярного объема. Для более наглядного представления изменений молярного объ-

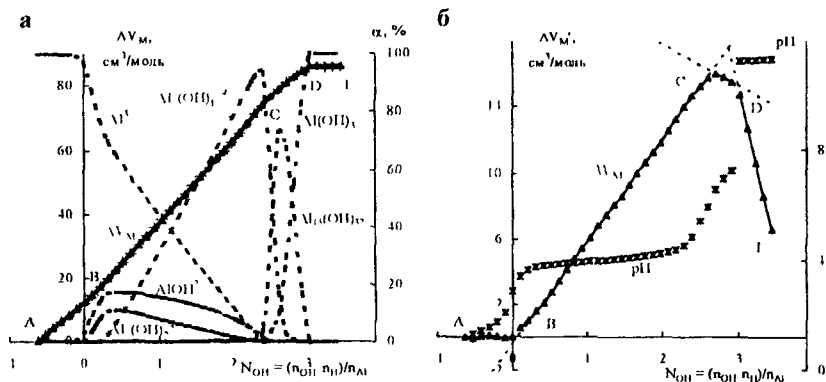
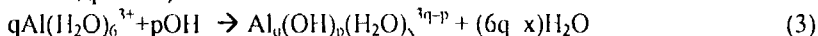


Рис. 1. (а) сплошная линия – дилатометрическая кривая гидролитических превращений ионов алюминия, пунктир – диаграмма распределения долей (α_i) форм гидроксокомплексов в системе $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $(\text{H}^+)-\text{OH}^- \text{H}_2\text{O}$ ($C_{\text{Al}} = 0,1$ моль/л), (б) сплошная линия – дилатометрическая кривая ($\Delta V_{\text{Al}}' = f(N)$) за вычетом объемного эффекта $\Delta V_{\text{ЛВ}}$, пунктир – потенциометрическая кривая гидролиза ионов Al^{3+}

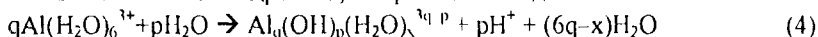
ема на рис. 1б (сплошная линия) изображена зависимость $\Delta V_{\text{M}}' = f(N)$, построенная для этой же системы за вычетом объемного эффекта $\Delta V_{\text{ЛВ}}$ (в каждой точке $\Delta V_{\text{M}}' = \Delta V_{\text{M}} - \Delta V_{\text{ЛВ}} \cdot N$)

Особые точки В, С и D на пересечении прямолинейных областей соответствуют величинам мольного отношения N в моменты изменения химического взаимодействия (нейтрализация – оляция – образование гидроксида алюминия). Первое взаимодействие – нейтрализация кислоты – сопровождается положительным изменением объема $\Delta V_{\text{ЛВ}} = \Delta V_{\text{N}} = 19,7 \text{ см}^3/\text{моль}$ в среде 1 M KNO_3 , что согласуется с литературной величиной ($20,0 \pm 0,3 \text{ см}^3/\text{моль}$ для нейтрализации азотной кислоты гидроксидом натрия в среде 1 M NaNO_3)

Дальнейший анализ дилатометрической кривой показывает, что при мольных отношениях $N = 0-2,6$ (область ВС) имеет место положительный объемный эффект ($\Delta V_{\text{ЛВ}} = 25,9 \text{ см}^3/\text{моль}$). Диаграмма распределения гидроксокомплексов (рис. 1а) указывает на то, что при названных мольных отношениях последовательно образуется ряд гидроксокомплексов ($\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+}$, $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}^{7+}$). Объемный эффект $\Delta V_{\text{ЛВ}}$ соответствует реакции гидролитической полимеризации (оляции) при добавлении щелочи (т.н. щелочного гидролиза).



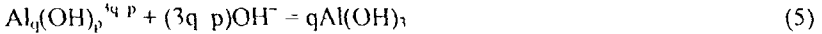
Вычитание из (3) реакции нейтрализации ($\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$) приводит к уравнению «классического» гидролиза, т.е. реакции с водой



Для того, чтобы получить значение ΔV_{OH} для реакции (4), равнос $62 \text{ см}^3/\text{моль}$, необходимо вычесть из величины ΔV_{BC} объемный эффект ΔV_N . Положительное изменение объема ΔV_{OH} обусловлено эффектом дезэлектрострикции при гидролитической полимеризации.

Очевидно (рис 1), что линейность объемных изменений в области BC не зависит от N . Это означает, что соотношение вкладов процессов при образовании всех полиядерных гидроксокомплексов неизменно во всей области BC.

С началом образования гидроксида алюминия (при $N = 2,6$) появляется новая прямолинейная область (CD) на дилатометрической кривой. Объемный эффект превращения гидроксокомплексов в гидроксид алюминия по реакции (5) (ΔV_{CD}) равен $17,2 \text{ см}^3/\text{моль}$.



Взаимодействие (5) совпадает с началом увеличения pH. Точка D при соотношении $n_{OH^-}/n_{Al} = 3$ соответствует окончанию образования $\text{Al}(\text{OH})_3$ и является сингулярной. После $N = 3$ объемных изменений, а значит и химических взаимодействий не зафиксировано (на рис 1а $\Delta V_{DE} = 0 \text{ см}^3/\text{моль}$).

Для апробации дилатометрического метода при исследовании гидролитических превращений в условиях гетерогенности выбрана система $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$

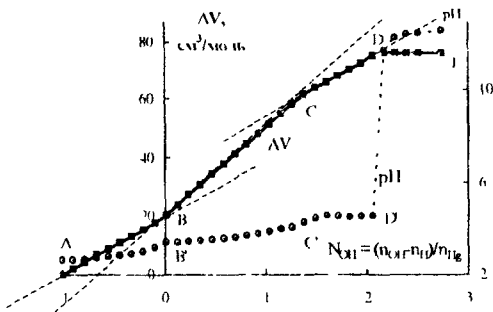
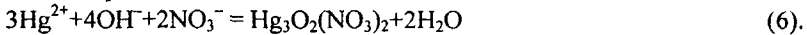


Рис. 2. Результаты дилатометрической (■) и потенциометрической (○) изучения системы $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, $(\text{H}^+) - \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$

(H^+)- $\text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$ (рис 2). В том случае, так же, как и в предыдущем, дилатометрическая кривая состоит из пересекающихся прямолинейных областей AB, BC, CD и DE, соответствующих различным химическим взаимодействиям. Положение особых точек B, C, D на дилатометрической диаграмме хорошо согласуется с положением точек эквивалентности B', C', D' на кривой pH (однако первые две из них выражены недостаточно отчетливо). Причина изменения молярного объема в области AB очевидна, так рассчитанная величина ΔV_N ($19,7 \text{ см}^3/\text{моль}$) совпадает с подобной величиной для нейтрализации в предыдущей системе. Гидролиз ионов Hg^{2+} сопровождается осаждением оксо-гидроксо соединений, начинающимся вблизи точки B. Из анализа изменений молярного объема, соответствующих областям BC и CD, можно заметить, что в исследуемой гетерогенной системе имеют место два различных типа гидролитических взаимодействий. Области BC и CD пересекаются в сингулярной

точке С, соответствующей мольному отношению $N=OH/Hg=1.35\pm 0.04$ и, следовательно, N показывает стехиометрию образующегося соединения. Это означает, что в результате гидролитических превращений образуется основная соль с отношением $OH/Hg=4/3$, $(Hg_3(OH)_4(NO_3)_2)$ или $Hg_3O_2(NO_3)_2$. Проведенное рентгенофазовое исследование твердого образца, приготовленного при $N=1$, показало, что в этих условиях осадок представляет собой смесь $Hg_3O_2(NO_3)_2$ с кристаллогидратом $Hg_3O_2(NO_3)_2 \cdot H_2O$. Этим подтверждено образование промежуточного малорастворимого оксосоединения в гетерогенной системе при мольных отношениях до 1.33.

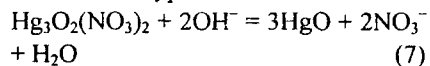
Образование твердофазного диоксодинитрата ртути согласно уравнению щелочного гидролиза



характеризуется положительным изменением объема $\Delta V_{PC} = 30.7 \text{ см}^3/\text{моль}$, что для гидролиза под действием воды дает величину $\Delta V_{Ox} = 11.0 \text{ см}^3/\text{моль}$. Эта величина почти вдвое больше, чем ΔV_{O1} для ионов Al^{3+} . Это связано со значительным уменьшением общего заряда в этой реакции и с одновременной дегидратацией большого числа ионов при образовании твердой фазы.

Вторая стадия гидролитических превращений имеет место в исследуемой гетерогенной системе при $N=1.33-2.0$ (область CD), при этом образуется новое твердофазное соединение. Исходя из величины N в точке D ($N=2$), отношение OH/Hg в этом соединении должно быть 2:1, т.е. это гидроксид $Hg(OH)_2$ или оксид HgO . Данные РФА свидетельствуют об образовании 100% фазы HgO . Таким образом, впервые показано, что в изученной гетерогенной системе при $N=1.33-2.0$ имеет место процесс метаморфизации – изменения состава и структуры твердой фазы под влиянием электролита.

Метаморфизация твердой фазы тригидроксонитрата ртути при $N=1.33-2.0$ согласно уравнению



сопровождается увеличением молярного объема $\Delta V_{Cl} = 190 \text{ см}^3/\text{моль}$.

Итак, две особые точки С и D на дилатометрической кривой гидролиза ртути(II) являются сингулярными.

С использованием нелинейного метода наименьших квадратов из данных дилатометрии вычислено значение произведения растворимости $Hg_3O_2(NO_3)_2$, равное $(5.2\pm 0.1) \cdot 10^{-56}$.

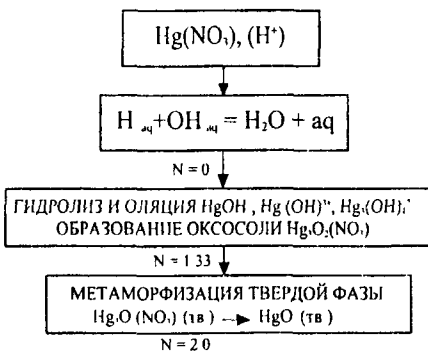


Рис. 3. Гидролитические превращения ионов Hg^{2+} как функция мольного отношения N

Все взаимодействия в системе $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2, (\text{H}^+)-\text{OH}^--\text{H}_2\text{O}$ как функция от молярного отношения N обобщены в схеме (рис 3), раскрывающей эволюцию гидролитических превращений при переходе от гидратированного иона Hg^{2+} в растворе до завершения формирования твердофазных оксо-гидроксо соединений. Похожие схемы для ионов Cu^{2+} и Fe^{3+} будут обсуждены в разделах 3.3 и 3.4.

Дополнительные исследования ряда систем $\text{M}(\text{NO}_3)_2, (\text{H}^+)-\text{OH}^--\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}'' = \text{Zn}^{2+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{In}^{3+}, \text{Ni}^{2+}$) были проведены с целью выявления основных закономерностей объемных изменений при гидролитических превращениях катионов металлов. Для всех изученных катионов характерна гидролитическая полимеризация с последующим образованием гидроксидов. Как следствие, кривые дилатометрического титрования, описывающие гидролитические превращения перечисленных катионов, идентичны и состоят из двух прямолинейных отрезков, первый из которых описывает нейтрализацию, а второй – гидролитическую полимеризацию, сопровождающуюся одновременным выпадением гидроксида. Впервые установлено, что этот процесс для всех изученных систем сопровождается положительным объемным эффектом ($\Delta V_{\text{D}} > 0$), неизменным на протяжении всех гидролитических превращений. Таким образом, впервые экспериментально обосновано известное предположение о том, что образование полиядерных гидроксокомплексов протекает по механизму поликонденсации.

3.2. Изменения объема в системах $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2, (\text{H}^+)-\text{KL}-\text{H}_2\text{O}$ ($\text{L} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{SCN}^-$). В качестве первого шага в исследовании конкурирующих гидролиза и комплексообразования в гетерогенной системе, были изучены относительно простые системы $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2, (\text{H}^+)-\text{L}-\text{H}_2\text{O}$ ($\text{L} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{SCN}^-$) с доминирующим комплексообразованием. Анализ экспериментальных данных для этих систем (рис 4) позволил выявить влияние природы галогенид-иона на объемные изменения при комплексообразовании с ионами ртути(II). Для первых двух ступеней комплексообразования выявлено, что положительные значения молярного объема ΔV_1 и ΔV_2 изменяются в ряду $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^- > \text{SCN}^-$.

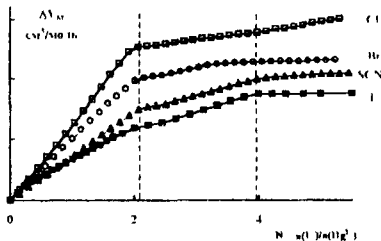


Рис. 4. Результаты дилатометрического исследования систем $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2, (\text{H}^+)-\text{L}-\text{H}_2\text{O}$ ($\text{L} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{SCN}^-$) $C_{\text{Hg}} = 0,172$ моль/л

| анион | ΔV_1 | ΔV_2 | ΔV_3 | ΔV_4 |
|-------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Cl | 13,0 | 12,9 | 2,7 | 1,7 |
| Br | 8,8 | 8,8 | 2,8 | 2,0 |
| SCN | 7,2 | 7,1 | 3,1 | 2,4 |
| I | 5,1 | 4,9 | 4,0 | 2,5 |

Табл. Значения ΔV_n для всех ступеней комплексообразования ртути(II) с галогенид-ионами

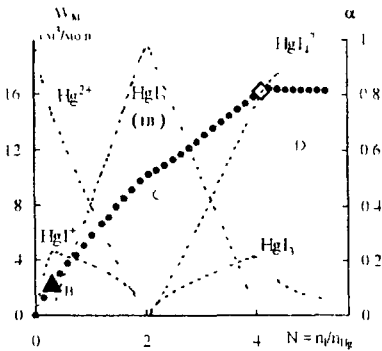


Рис. 5. Дилатометрическая кривая для системы $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ (H^+)– KI – H_2O ($C_{\text{Hg}} = 0,172$ моль/л, $C_1 = 0,600$ моль/л). Пунктир – диаграмма распределения долей (α) комплексных форм. Точки начала осаждения и полного растворения осадка отмечены символами \blacktriangle и \circ соответственно.

HgI_2 , HgI_3^- соответствует особым точкам В, С, D на дилатометрической зависимости. Точка С является сингулярной, т.к. она характеризует стехиометрию образующегося твердофазного соединения (HgI_2).

3.3. Гидролиз и комплексообразование в системе $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, (H^+)– NH_3 – H_2O – H_2O . Данная система была изучена дилатометрическим и потенциометрическим методами (рис. 6). На отдельных этапах работы были использованы спектрофотометрия для качественной интерпретации состава растворов и РФА для идентификации твердофазных соединений. Обращают на себя внимание резкие изменения величины и знака изменения объема ΔV_M при изменении доминирующего взаимодействия, а также хорошее совпадение особых точек В и С с точками эквивалентности на кривой потенциометрического титрования, что дополнительно подтверждает достоверность данных дилатометрии. Уменьшение объема в начале дилатометрической зависимости соответствует нейтрализации кислоты аммиаком ($\Delta V_N = -6,2$ см³/моль, что согласуется с литературными данными).

В точке В начинается гидролиз, сопровождающийся образованием твердой фазы. Анализ экспериментальных данных указывает на то, что гидролиз заканчивается при мольном отношении $N=1,5$ (т.е. в точке С).

Этот ряд объяснен различными вкладками дегидратации взаимодействующих ионов. Следующие стадии комплексообразования (при $N > 2$) характеризовались уменьшением объемных эффектов и изменением их порядка. Для ΔV_3 и ΔV_4 характерен ряд $\text{Cl} < \text{Br} < \text{SCN} < \text{I}$, коррелирующий с различной внешнесферной гидратацией образующихся комплексов HgI_3^- и HgI_4^{2-} . Таким образом, впервые выявлена природа влияния галогенид-иона на объемные изменения на разных стадиях комплексообразования с ионами Hg^{2+} .

Из представленных на рис. 5 дилатометрических результатов для системы $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, (H^+)– KI – H_2O и диаграммы распределения комплексных форм видно, что максимальное содержание промежуточных форм HgI_3^- ,

Из этого можно предположить образование соединения с отношением $\text{OH}:\text{M} = 3:2$, например, основной соли $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$. Этот состав был подтвержден данными РФА осадка. Таким образом, точка С является сингулярной, т.к. характеризует образование твердофазного соединения определенного состава. Данные спектрофотометрии растворов, полученных фильтрованием гетерогенных систем, и рентгенофазового анализа показали, что до $N = 1.5$ (точка С) не образуется ни аммиачных, ни смешанных гидроксо-аммиачных комплексов меди ни в растворах, ни в соответствующих твердых фазах. Образование аммиачных комплексов начинается только после точки С (т.е. при полном осаждении гидроксоосоли) и сопровождается растворением твердой фазы. Смешанных гидроксо-аммиачных комплексов также не найдено.

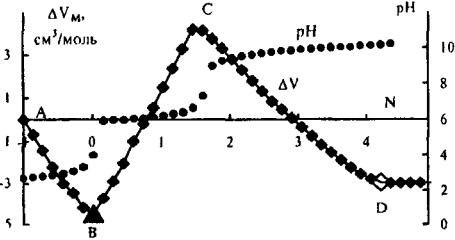


Рис. 6. Результаты дилатометрического и потенциометрического изучения системы $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $(\text{H}^+)\text{-NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O-H}_2\text{O}$ ($C_{\text{Cu}} = 0.091$ моль/л). Точки начала осаждения и полного растворения осадка отмечены символами \blacktriangle и \diamond соответственно.

Комплексообразование при растворении осадка $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3 + n\text{NH}_3 = 2\text{Cu}(\text{NH}_3)_n^{2+} + 3\text{OH}^- + \text{NO}_3^-$ (8) сопровождается уменьшением объема ($\Delta V_{\text{CD}} = -2.9$ см³/моль), обусловленным эффектом электрострикции в результате гидратации образующихся ионов. Взаимодействие заканчивается в точке D при $N=4$, которое соответствует образованию комплекса $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$.

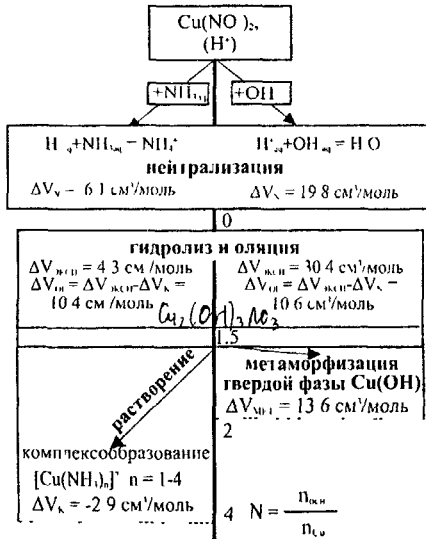


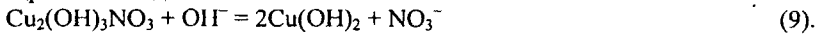
Рис. 7. Гидролиз ионов Cu^{2+} под действием слабого ($\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$) и сильного (OH^-) оснований в зависимости от мольного отношения N .

Гидролитические превращения ионов меди(II) под действием обоих оснований приводят к образованию промежуточного твердофазного тригидроксонитрата меди в интервале мольных отношений $N=0-1.5$. Экспери-

ментальные величины изменения молярного объема ($\Delta V_{BC}=4.3 \text{ см}^3/\text{моль}$ для NH_3 и $\Delta V_{BC}=30.4 \text{ см}^3/\text{моль}$ для OH^-) различаются между собой, но вычитание соответствующего объемного эффекта ΔV_N дает близкие величины объемного эффекта оляции и осаждения ΔV_{OI} ($10.4 \text{ см}^3/\text{моль}$ и $10.6 \text{ см}^3/\text{моль}$ соответственно). Эти величины сравнимы с ΔV_{Ox} для ионов ртути(II), для которых также характерно образование промежуточного твердофазного соединения и примерно вдвое превышают значения ΔV_{OI} для тех ионов, для которых образование промежуточных соединений в твердой фазе нехарактерно. Это свидетельствует о том, что участие противоионов в образовании твердой фазы приводит к значительному дополнительному объемному эффекту.

Осаждение гидроксополи Cu₂(OH)₃NO₃ завершается в точке С с молярным отношением $N = 1.5$, соответствующим стехиометрии образующегося соединения, т.е. эта точка является сингулярной в обеих исследованных системах. Таким образом, гидролитические превращения меди(II) при $N=0-1.5$ одинаковы для обоих добавляемых оснований.

Дальнейшее добавление оснований приводит к значительным различиям. Щелочь является причиной метаморфизации твердой фазы с образованием гидроксида меди:



Этот процесс заканчивается при молярном отношении $N=2$, которое согласуется со стехиометрией $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Таким образом, основная соль предшествует образованию гидроксида меди. В то же время, действие аммиака, как уже было сказано выше, ведет к растворению твердой фазы с образованием комплексов $\text{Cu}(\text{NH}_3)_n$ ($n = 1-4$).

Нелинейным методом наименьших квадратов из данных dilatометрии вычислено значение ПР $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$. Оно равно $(1.3 \pm 0.3) \cdot 10^{-31}$.

3.4. Зависимость взаимодействий ионов железа(III) со щелочью от противоиона (СГ и NO₃⁻).

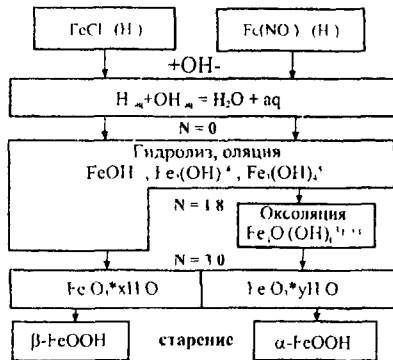


Рис. 8. Гидролиз ионов железа(III) в хлоридной и нитратной среде в зависимости от N

С целью установления влияния аниона среды на гидролитические превращения от природы был проведен сравнительный анализ dilatометрических диаграмм для гидролитических превращений в системах FeCl_3 , $(\text{H}^+)-\text{KOH}-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $(\text{H}^+)-\text{KOH}-\text{H}_2\text{O}$. Результаты обобщены в виде схемы на рис. 8. В нитратной среде гидролитические пре-

сращения ионов Fe^{3+} проходят в две стадии, описываемые двумя прямолинейными областями на кривой dilatометрического гитрования.

Первая стадия – оляция, характеризующаяся ΔV_{O_1} , равным $42 \text{ см}^3/\text{моль}$, а вторая – оксоляция, $\Delta V_{O_2} = 30 \text{ см}^3/\text{моль}$. Главное отличие гидролитического поведения ионов Fe^{3+} в хлоридной системе – отсутствие процесса оксоляции (гидролитические превращения проходят в одну стадию, $\Delta V_{O_1} = 44 \text{ см}^3/\text{моль}$). Одной из главных причин этого является образование нестабильных хлоридных комплексов Fe^{3+} . Конечным продуктом является гидроксид железа, который отличается от гидроксида, образующегося в нитратной среде. В присутствии Cl^- -ионов при старении образуется $\beta\text{-FeOOH}$ вместо $\alpha\text{-FeOOH}$ в присутствии NO_3^- -ионов.

Таким образом, несмотря на значительное различие в стабильности гидрокси- и хлоридных комплексов, имеет место влияние хлорид-ионов на конечный продукт гидролиза ионов Fe^{3+} . Отсутствие оксоляции и образование иной модификации гидроксида железа(III) объясняется конкуренцией между ацидо- и гидроксокомплексами в хлоридной среде.

3.5. Влияние природы галогенид-ионов L (L=Cl⁻, Br⁻, I⁻) на гидролитические превращения ионов Hg^{2+} в системах $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, (H⁺)-KI-KOH-H₂O. Во всех системах, изученных в этом разделе, смесь растворов галогенид- и гидроксид-ионов (ионная сила 1 М) одновременно добавлялась к раствору нитрата ртути(II) с такой же

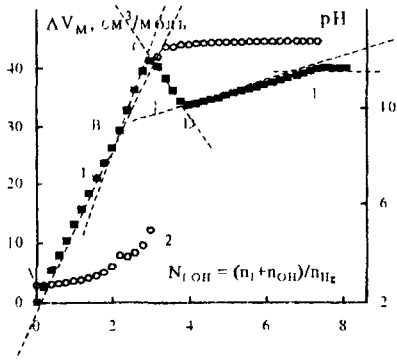


Рис. 9. Результаты дилатометрического (1) и потенциометрического (2) исследования системы $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, (H⁺)-KI-KOH-H₂O ($n_{\text{OH}} \approx 1$, $C_{\text{Hg}} = 0.172 \text{ моль/л}$, $C_1 = 0.42 \text{ моль/л}$, $C_{\text{OH}} = 0.39 \text{ моль/л}$)

ионной силой. Взаимодействия для всех лигандов L были изучены в широком интервале отношений концентраций L и OH. Результаты дилатометрического и потенциометрического изучения системы $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, (H⁺) KI-KOH-H₂O с отношением $n_{\text{OH}} = 1$ представлены в качестве примера на рис. 9.

Для выявления доминирующих взаимодействий в этой системе в зависимости от молярного отношения N был проведен сравнительный анализ данных по ΔV_M и pH растворов, рентгенофазового анализа и КР-спектроскопии твердофазных соединений. Комплексообразование Hg^{2+} с I⁻ и нейтрализация избыточной кислоты имеют место в области АВ. Это следует из того, что, во-первых, изменение молярного объема ΔV_{AB} равно сумме объемных изменений этих одновременно протекающих взаимодействий, а во-вторых, в твердой фазе доказано образование HgI_2 .

На второй стадии (область ВС) имеют место параллельные процессы комплексообразования ионов Hg^{2+} с иодид-ионами и гидролитических превращений. Два факта свидетельствуют в пользу этого. Величина ΔV_{BC} также представляла собой сумму изменения молярного объема составляющих процессов, а в твердой фазе, соответствующей области ВС, методом РФА была обнаружена смесь HgI_2 и $\text{Hg}_3\text{O}_2(\text{NO}_3)_2$. В точке С гидролитические превращения заканчивались, что подтверждается данными потенциометрии. После этого в области CD начинается новое взаимодействие с уменьшением объема ($\Delta V_{\text{CD}} = -9,0 \text{ см}^3/\text{моль}$). Анализ данных РФА указывает на образование в границах области CD нового, ранее не известного соединения в смеси с HgI_2 и $\text{Hg}_3\text{O}_2(\text{NO}_3)_2$, предположительно оксоиодида ртути. Учитывая, что по данным спектроскопии КР конечным продуктом взаимодействий (в точке F) является комплекс HgI_4^{2-} ($N_f=4$) в растворе, очевидно, что в области CD оксо-ионы в соединении $\text{Hg}_3\text{O}_2(\text{NO}_3)_2$ замещаются иодид-ионами. Исходя из соотношения размеров и гидратационной способности оксо- и иодид-ионов такое взаимодействие должно сопровождаться уменьшением объема, которое и наблюдается экспериментально. После точки D в твердой фазе найден лишь HgI_2 , причем его количество постоянно уменьшается вплоть до полного исчезновения в точке E. Таким образом, в области DE имеет место образование комплексов HgI_3^- и HgI_4^{2-} , а гидролиз ртути в этих условиях подавлен.

Для определения концентрационной зависимости химических взаимодействий система $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, (H^+)-KI-KOH-H₂O была рассмотрена при разных отношениях I:OH. Результаты показывают, что при уменьшении концентрации OH-ионов (рис. 10, кривые 2 и 3) гидролиз ионов ртути(II) полностью подавляется. Вид этих кривых идентичен кривой комплексообразования ионов Hg^{2+} с I⁻ в отсутствие щелочи (см. рис. 5).

При $C_{\text{OH}}=C_1$ (рис. 11, здесь точки C1, C2 и C3 соответствуют точке С на рис. 9) имеет место конкуренция между гидролизом и комплексообразованием с иодид-ионами, причем второй процесс доминирует.

Сравнительный анализ результатов при всех отношениях I:OH позволил сделать вывод о том, что отрицательные изменения объема после особой точки С описывают замещение оксо-ионов иодид-ионами.

Взаимодействия в аналогичных гетерогенных системах с другими галогенид-ионами (Cl^- , Br^-) также были изучены в рамках работы совокупностью методов дилагометрии, потенциометрии, РФА и СКР.

Результаты анализа взаимодействий для всех систем обобщены в схеме (рис. 12). Добавление раствора, содержащего смесь I и OH, приводит к протеканию параллельных реакций комплексообразования, нейтрализации и гидролиза с образованием твердофазного оксонитрата ртути. Начиная с $N_{I+OH} = 2$, наблюдается конкуренция гидролиза и комплексообразования.

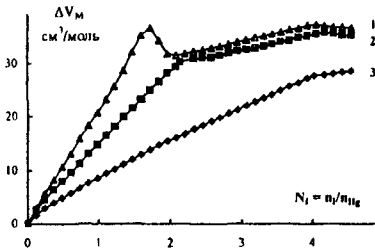


Рис. 10 Дилатометрические кривые для системы $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ (H^+)– KI – KOH – H_2O ($C_{\text{Hg}} = 0.172$ моль/л, $C_{\text{I}} = 0.5$ М). $C_{\text{OH}} = 0.42$ М (1), 0.25 М (2), 0.08 М (3).

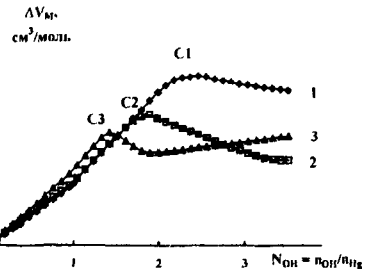


Рис. 11 Дилатометрические кривые для системы $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ (H^+)– KI – KOH – H_2O ($C_{\text{Hg}} = 0.172$ моль/л, $C_{\text{OH}} = 0.39$ М). $C_{\text{KI}} = 0.08$ М (1), 0.25 М (2), 0.42 М (3)

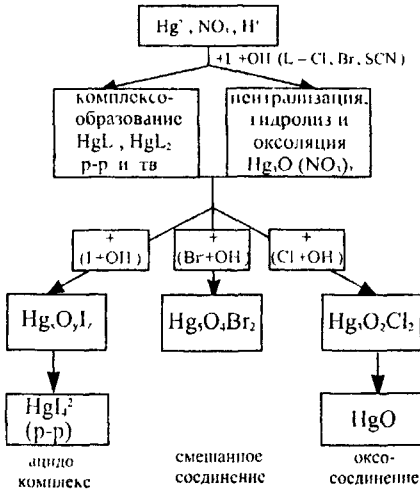


Рис. 12. Гидролитические превращения в системах $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ (H^+)– KOH – KL – H_2O в зависимости от природы галогенид-иона L.

В качестве промежуточных твердофазных соединений образуются оксогалогениды ($\text{Hg}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$, $\text{Hg}_3\text{O}_4\text{Br}_2$ и $\text{Hg}_x\text{O}_y\text{I}_z$). На последней стадии взаимодействий протекают различные процессы:

- в системе с $L = \text{I}^-$ как результат растворения твердофазного соединения $\text{Hg}_x\text{O}_y\text{I}_z$ ($\Delta V < 0$) образуется комплекс HgI_4^{2-} в растворе;
- в системе с $L = \text{Br}^-$ не наблюдается изменений молярного объема ($\Delta V = 0$). Это означает отсутствие химических взаимодействий и исходное твердофазное соединение $\text{Hg}_3\text{O}_4\text{Br}_2$ остается в гетерогенной системе;
- в системе с $L = \text{Cl}^-$ имеет место метаморфизация твердофазного $\text{Hg}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$ в оксид HgO ($\Delta V > 0$).

Выводы

1. Получены данные по изменению молярных объемов для различных стадий гидролитических превращений в системах $\text{M}(\text{NO}_3)_z$, (H^+)– OH – H_2O ($\text{M} = \text{Cu}^{2+}$, Hg^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+}) и комплексообразования ионов Hg^{2+} с галогенид-ионами L ($L = \text{Cl}^-$, Br^- , SCN^- , I^-). Выявлены закономерности изменения молярного объема в зависимости от типа гидролитических превраще-

- ний Установлено, что гидролитическая полимеризация оляция в растворах и в гетерогенных системах всегда сопровождается положительным объемным эффектом Процессу оксоляции соответствует дополнительное увеличение объема
- 2 На основе сравнительного анализа экспериментальных данных дилатометрии и потенциометрии растворов, а также рентенофазового анализа твердых фаз, показано, что в растворах нитратов меди и ртути при добавлении щелочи образование промежуточных соединений $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ и $\text{Hg}_3\text{O}_2(\text{NO}_3)_2$ предшествует формированию $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и HgO , т е имеет место метаморфизация Вычислены значения произведений растворимости $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ (1.3 ± 0.3) $\cdot 10^{-31}$ и $\text{Hg}_3\text{O}_2(\text{NO}_3)_2$ (5.2 ± 0.1) $\cdot 10^{-56}$ ($t = 25^\circ\text{C}$)
 - 3 Выявлено влияние химической природы галогенид-иона на объемные изменения на разных ступенях комплексобразования в системах $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ (H^+)- L^- - H_2O Для первых двух ступеней ряд величин изменения молярных объемов $\Delta V_{\text{Cl}^-} > \Delta V_{\text{Br}^-} > \Delta V_{\text{SCN}^-} > \Delta V_1$ объясняется различной гидратацией анионов, а на третьей и четвертой ступенях происходит обращение ряда $\Delta V_{\text{Cl}^-} < \Delta V_{\text{Br}^-} < \Delta V_{\text{SCN}^-} < \Delta V_1$, коррелирующее с различной внешнесферной гидратацией образующихся комплексов HgL_3^- и HgL_4^{2-}
 - 4 Установлено, что в системе $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, (H^+) NH_3 - H_2O образование аммиачных комплексов меди происходит лишь после полного осаждения ионов Cu^{2+} в форме тригидроксонитрата $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ в результате растворения
 - 5 Показано, что конкуренция гидролитических превращений и комплексобразования в системах $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, (H^+)- KL - KOH - H_2O ($\text{L} = \text{I}^-, \text{Br}^-, \text{Cl}^-$) приводит к различным конечным продуктам химических взаимодействий, (HgI_4^{2-} , $\text{Hg}_5\text{O}_4\text{Br}_2$, HgO)
 - 6 На примере изученных систем показана эволюция гидролитических превращений в зависимости от соотношения концентраций M^{7+} , L , OH^- при переходе от гидратированных ионов металлов в растворе до завершения формирования твердофазных оксо-гидроксосоединений

Список публикаций

- 1 Сидоров Ю В , Пыхтеев О Ю , Бурков К А , Кусей Е Ю , Крюков Ю В Изменение мольного объема растворов при гидролитической полимеризации ионов железа (III) // Вестн С-Петербургского ун-та Сер 4 2000 Вып 2 №12 С 81-86
- 2 М Г Осмоловский, К А Бурков, О Ю Пыхтеев, Ю В Сидоров Электронейтральный гидроксокомплекс – новый тип наночастиц в растворе // Mat V Всеросс конф «Физикохимия ультрадисперсных систем» Москва, 2000 С 272
- 3 Osmolovskii M G , Pykhteev O Yu , Burkov K A , Sidorov Yu V Electronneutral hydroxocomplexes – new type of nanoparticles in solution // Abstr of 5 Int Conf on Nanostructured Materials Sendai, Japan, 2000 P 304

- 4 Ю В Сидоров, К А Бурков, О Ю Пыхтеев Изменения объемных свойств растворов при гидролизе ионов металлов // Информ мат-лы итоговой сессии Уч Совета Рос гидромет ун-та СПб 2001 С 200-202
- 5 К А Бурков, Ю В Сидоров, О Ю Пыхтеев Объемные свойства галогенидных комплексов ртути (II) // Тез докл XX Междунар Чугаевск конф по координац химии Ростов-на-Дону 25-29 июня 2001 г Ростов-на-Дону Изд-во Ростовского ун-та 2001 С 155
- 6 Бурков К А , Сидоров Ю В , Пыхтеев О Ю Изменения объема при химических взаимодействиях в системе $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ // Тез докл XV Укр конф по неорг химии с междунар участием Киев 2001 С 104
- 7 К А Бурков, Ю В Сидоров, Н И Смирнова, О Ю Пыхтеев Химические взаимодействия в растворах и их проявление на объемных свойствах // Тез докл VIII Междунар конф «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах» Иваново 2001 С 25
- 8 Ю В Сидоров, К А Бурков, О Ю Пыхтеев Конкуренция гидролиза и комплексообразования ртути (II) с галогенид-ионами и объемные свойства раствора // Тез докл VIII Междунар конф «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах» Иваново 2001 С 264
- 9 Ю В Сидоров, Ю И Сальников, К А Бурков, Ш М Арат-оол Нейтрализация 1-аминоэтан-1-фосфоновой кислоты и протонирование аниона ее соли Обработка дилагометрических данных с помощью программы SPESSP // Журн общей химии 2002 Т 72 Вып 1 С 54-58
- 10 Ю В Сидоров, К А Бурков Гидролиз и комплексообразование в водных растворах нитрата ртути, содержащих ионид-ионы // Информ мат-лы итоговой сессии Уч Совета Рос гидромет ун-та СПб 2002 С 210-211
- 11 Бурков К А , Сидоров Ю В , Пыхтеев О Ю Изменения объема как критерий химических взаимодействий в растворах // Тез докл XIV Междунар конф по хим термодинамике СПб 2002 С 141
- 12 К А Бурков, Ю В Сидоров, Ю И Сальников, Н А Крючкова Конкурирующие гидролиз и комплексообразование в системе $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2, (\text{H}^+)$ $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ // Журн прикл химии 2002. Т 75 Вып 7 С 1072-1077
- 13 Ю В Сидоров, К А Бурков, О Ю Пыхтеев Гидролитические превращения нитрата ртути(II) в системе *водный раствор - твердая фаза* и их проявление на объемных свойствах // Вестн С -Петербургского ун-та Сер 4 2003 Вып 1 №4 С 88-91
- 14 В А Латышева, Л А Мюнд, Ш М. Арат-оол, Ю В Сидоров, К А Бурков Изменения объема при нейтрализации нитрилотрис(метанфосфоновой) кислоты водным раствором аммиака // Журн общей химии 2003 Т 73 № 11 С 1777-1782
- 15 К А Burkov, Yu V Sidorov Hydrolytic interactions and volume changes in aqueous solutions and heterogeneous systems Book of Abstracts of 8th Eurasia Conference on Chemical Sciences Hanoi, Viet Nam 2003 P 381

ЛР № 040815 от 22.05.1997

Подписано к печати 28 января 2004 г. Формат бумаги 60X90 1/16. Бумага офсетная.
Печать ризографическая. Объем 1 пл. Тираж 100 экз. Заказ **3142**.
Отпечатано в отделе оперативной полиграфии НИИХ СПбГУ
с оригинал-макета заказчика
198504, Санкт-Петербург, Старый Петергоф, Университетский пр. 26

РНБ Русский фонд

2006-4

10722



17 ФЕВ 2004