УДК 577.169 + 571.118 +541.8: (546.881+546.711+546.76)

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ РОЗЧИННОСТІ СУЛЬФАМАТІВ ВАНАДІЮ, МАНГАНУ, ХРОМУ ТА ІНШИХ МЕТАЛІВ

В. І. МАКСІН, *доктор хімічних наук, професор*
https:// orcid.com.org/0000-0001-8903-6744
E-mail: vimaksin@i.ua
О. З. СТАНДРИТЧУК, *кандидат хімічних наук*
https://orcid.org/0000-0001-5839-2332
E-mail: ozrest@ukr.net
Національний університет біоресурсів і природокористування України
О. В. ЛИТОВЧЕНКО, *аспірант*
https://orcid.org/0000-0002-7821-1129
E-mail: litovchenko_l@i.ua
ВП НУБіП України «Ніжинський агротехнічний коледж»

https://doi.org/10.31548/bio2019.04.013

Досліджено залежності величини розчинності у воді солей сульфамінової кислоти – CS (в г солі/100 г H20) із загальною хімічною формулою $Me(SO_3NH_2)n$, де Me+n – одно-, дво- чи тризарядні катіони металів, а n – величина заряду, відповідно. Також розглянуто особливості розподілу $Me(SO_3NH_2)n$ за величиною вільної енергії Гіббса – ΔGS від величини радіусу r+i (в нм) катіону сульфамат-утворюючого металу.

З використанням графічних методів і методів математичного аналізу функцій CS=f(r+i) та ΔGS=f(r+i), виявлено кореляцію особливих точок цих функцій з фундаментальними фізико-хімічними константами. Розраховано величину радіусу сульфамат-іону з цвіттер-іонною (r-i)+H_2NSO_{3-} = 254,932 ± 0,001 нм, та – з розкритою (r-i) NH_2SO_{3-} = 255,965 ± 0,005 нм будовою. Також уточнені оціночні значення CS для сульфаматів, утворених два- та тризарядними катіонами Ванадію, Мангану та Хрому.

Ключові слова: *сульфамінова кислота, сульфамати, розчинність сульфаматів, енергія Гіббса, сульфамат – іон, цвіттер-іонна будова сульфамат-іону, радіус іону*

Актуальність. Сульфамінова кислота, HNH_2SO_3 – це неорганічна біла кристалічна речовина (Cupery M.E., 1938, Стандритчук О.З. и др., 1989), аніон якої (NH_2SO_3–) утворює з одно-, два- та тризарядними катіонами металів – Me^{+n} (де $+n$ величина заряду) практично всіх груп періодичної системи хімічних елементів відповідні солі $Me(NH_2SO_3)_n$, – сульфамати металів, з унікальними фізико-хімічними властивостями (Cupery M.E., 1938, Patron M., 1955, Odehnal M., 1955, Левин А.И. и др, Джан Го-Хен, 1960, Мустаев А.К.и др., 1963, Zimmerman M. and other, 1973, Красовская Т.А. и др., 1986, Grey L.W., 1981). І сульфамінової кислота, і практично всі середні солі, за винятком сульфамату Меркурію (Стандритчук О.З. и др., 1989, Максін В.И. и др., 2013), є добре та високо розчинними сполуками, навіть у порівнянні (таблиця) з

розчинністю відповідних солей сильних неорганічних кислот: – сульфатної, хлоридної та нітратної (Гороновский И. Т. и др., 1987, Киргинцев А.Н. и др., 1972), тому область їх застосування постійно розширюється (Стандритчук О.З. и др., 1983, Yoshikubo K. and other, 2001).

Попри чималу увагу та ґрунтовне вивчення сульфамінової кислоти та її солей, деякі важливі для хімії і технології цих сполук експериментальні дані потребують додаткового теоретичного дослідження, бо несуть у собі, або суперечливу інтерпретацію, або певні труднощі їх експериментальної перевірки. Зокрема, є необхідність більш детального вивчення залежності величини розчинності сульфаматів від вихідних фізичних факторів з перспективою подальшого вивчення властивостей і обґрунтування способів одержання сульфаматів біологічно активних металів, зокрема, Мангану, Хрому та Ванадію, аспектів їх практичного застосування в промисловості та сільському господарстві. Однією з найцікавіших задач є вияснення факторів високої розчинності всіх сульфаматів утворених одно-, дво- та тризарядними катіонами металів практично із всіх груп періодичної системи хімічних елементів (Левин А.И. и др., 1960, Мустаев А.К. и др., 1963, Zimmerman M. and other, 1973, Красовская Т.А. и др., 1986, Стандритчук О.З. и др., 1989, Максін В.И. и др., 2006, Максин В.И. и др., 2007, Максін В.І. та інш., 2013, Grey L.W., 1981).

Мета – дослідження фундаментальних і емпіричних взаємозв'язків відомих величин розчинності солей сульфамінової кислоти C_S із загальною хімічною формулою $Me(SO_3NH_2)n$, де Me^{+n} – одно-, дво- чи тризарядні катіони металів, а n – величина заряду, відповідно, від фізико-хімічних і термодинамічних параметрів сульфаматів металів, зокрема вільної енергії Гіббса – ΔG_S, та величин радіусів катіону сульфамат-утворюючих і сульфамат-аніону.

Матеріали і методи досліджень. Розрахунки ΔG_S для сульфаматів, утворених одно-, дво- та тризарядними катіонами і сульфамат-аніоном детально описані описаної нами раніше в роботі [Стандритчук О.З. и др., 1989]. Зараз же, в даній статті, нами добавлені суттєві уточнення емпіричних параметрів в формулах розрахунку, які були виявлені в процесі використанням методів математичного аналізу графічних функцій $C_S=f(r_{+i})$ та $\Delta G_S=f(r_{+i})$, *їх значення, формули розрахунку з використанням фундаментальних фізико-хімічних констант детально розписані нижче у розділі результати.*

Результати досліджень та їх обговорення. Нижче (таблиця) наведені експериментальні значення величин розчинності C_S сульфамінової кислоти і сульфаматів металів, які найбільше використовуються, згідно з даними (Cupery M.E., 1938, Patron M., 1955, Odehnal M., 1955, Левин А.И. и др., 1960, Мустаев А.К. и др., 1963, Zimmerman M. and other, 1973, Красовская Т.А. и др., 1986, Стандритчук О.З. и др., 1989, Максін В.І. та інш., 2006, Максин В.И. и др., 2007, Максін В.І. та інш., 2013, Grey L.W., 1981), а також розраховані нами значення C_S сульфаматів, утворених біологічно активними металами – дво- та тризарядними катіонами Ванадію, Мангану та Хрому, які планується більш ґрунтовно вивчати на предмет використання в якості підживлення мікроелементами для рослин та харчової добавки для тварин. Для порівняння також наведені, згідно з даними (Гороновский И. Т. и др., 1987, Киргинцев А.Н. и др., 1972), значення розчинності C_S відповідних солей металів поширених сильних неорганічних кислот таких, як сульфатна, хлоридна та нітратна кислоти.

На базі даних, наведених в таблиці, а також з використанням розрахованих нами раніше в роботі (Стандритчук О.З. и др., 1989) значень розчинності сульфама-

Розчинність сульфаматів металів [1-14] і аналогічних солей сильних мінеральних кислот [15, 16] за 298 К (в г солі / 100 г H2O)

Катіони металу	Аніони				
	SO_4^{2-}	Cl-	NO_3-	NH_2SO_3-	
H^+	92,9	170,3	116,5 (-20°C)	22,4 21,6	[1-4, 10]
$NH4^+$	76,8	39,6	208,2	193; 216	[1, 4, 6]
Na^+	29,3	36,0	91,2	106; 125	[1, 4, 6]
Li^+	41,8	84,5	124,8	110	[10]
Ag^+	0,86	5·10-4	253,9	8,8	[5]
Mg^{+2}	36,2	55,3	72,3	119; 112	[1, 4, 6]
Ca^{+2}	0,2	86,6	140,5	67; 79	[1, 4, 6]
Ba^{+2}	2·10-4	36,5	9,9	29; 34,2	[1, 4, 6]
Zn^{+2}	57,5	40,6	128,8	115	[1, 2]
Pb^{+2}	4·10-3	1,1	58,7	218; 244,5	[5, 6]
Hg^{+2}	5·10-3	7,8	{р} гідроліз	5·10-3	[10, 13]
Sn^{+2}	18,7	278,0	гідроліз	21,4	[6]
Cu^{+2}	22,9	78,8	139,8	73,5	[11,12]
Co^{+2}	39,0	56,3	104,0	104,7	[11,12]
Ni^{+2}	40,6	65,9	40,5	183,5	[11,12
Fe^{+2}	29,7	63,9	86,9	176,2	[11,12]
Mn^{+2}	63,9	66,8	62,5 %	(128)*; (174)	[10]
V^{+2}	58,7	1,1	{д-р}	(108)*	
Cr^{+2}	67,1	{д-р}	{д-р}	(110)*; (168)	[10]
UO_2^{+2}	157,7	328,0	121,8	(84±5)	[10,14]
Al^{+3}	39,1	46,0	78,3	(354)*; (320±40)	[10]
La^{+3}	2,0	93,5	150,6	178;153,4	[7-9]
Ce+3	9,2	94,2	168,9	184; 193	[7-9]
V^{+3}	{р}	{р}	{р}	(268)*; (260±20)	[10]
Cr^{+3}	53,8	68,6	81,9	(345)*; (260±20)	[10]
Fe^{+3}	{д-р}	216,5	29,7	гідроліз	[10]

Примітка *– в дужках із зірочкою розраховані в даній роботі уточнені значення розчинності сульфаматів утворених одно- та двозарядними катіонами Ванадію, Мангану та Хрому, в дужках без зірочки – відповідні значення, одержані в наших попередніх роботах; {р} і {д-р} – позначки для солей, точні дані яких відносно їх розчинності у воді відсутні, зазначають лише, як розчинна або добре розчинна, відповідно.

тів, утворених два- та тризарядними катіонами, був побудований графік залежності величини C_S (в г солі /100 г H_2O) від радіусу катіона (в нм) сульфамат утворюючого металу. Загальний вигляд такої графічної залежності $C_S=f(r_{+i})$ для сульфаматів більшості перехідних металів, лантаноїдів та усіх металів другої та третьої головних груп періодичної системи хімічних елементів, наведений на рис. 1.

Аналіз графічної залежності $C_S=f(r_{+i})$, показав, що тільки для сульфаматів металів, переважно ті, які використовуються, як гальванічні електроліти (Pb^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{2+}) спостерігається прямолінійна залежність розчинності (рис. 1, лінія *1*) величини розчинності від величини радіусу катіону сульфамат утворюючого металу. До цієї групи певною мірою також можна віднести сульфамати, утворені двозарядними катіонами V^{2+}, Cr^{2+} і Mn^{2+}, а також тризарядними катіонами Cr^{3+} та Al^{3+}.

Усі інші сульфамати розподілились попарно на чотирьох експонентних кривих $C_S=f(r_{+i})$: дві – для солей, утворених двозарядними катіонами (рис. 1, лінія *2, 2а*) і дві – для солей, утворених тризарядними катіонами (рис. 1, лінія *3 і 3а*). Окрім того, що сульфамати, утворені двозарядними катіонами, є менш розчинними у порівнянні з сульфаматами, утвореними тризарядними катіонами, було виявлено ще дві цікаві особливості такого розподілу, зокрема:

Перша особливість полягає в тому, що криві розподілу $C_S=f(r_{+i})$ сульфаматів, утворених катіонами з однаковим ступенем окиснення, наприклад, двозарядними катіонами основної групи: Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Ra^{2+} (рис 1, лінія *2*), лежить вище відповідної кривої для сульфаматів, утворених двозаряд-

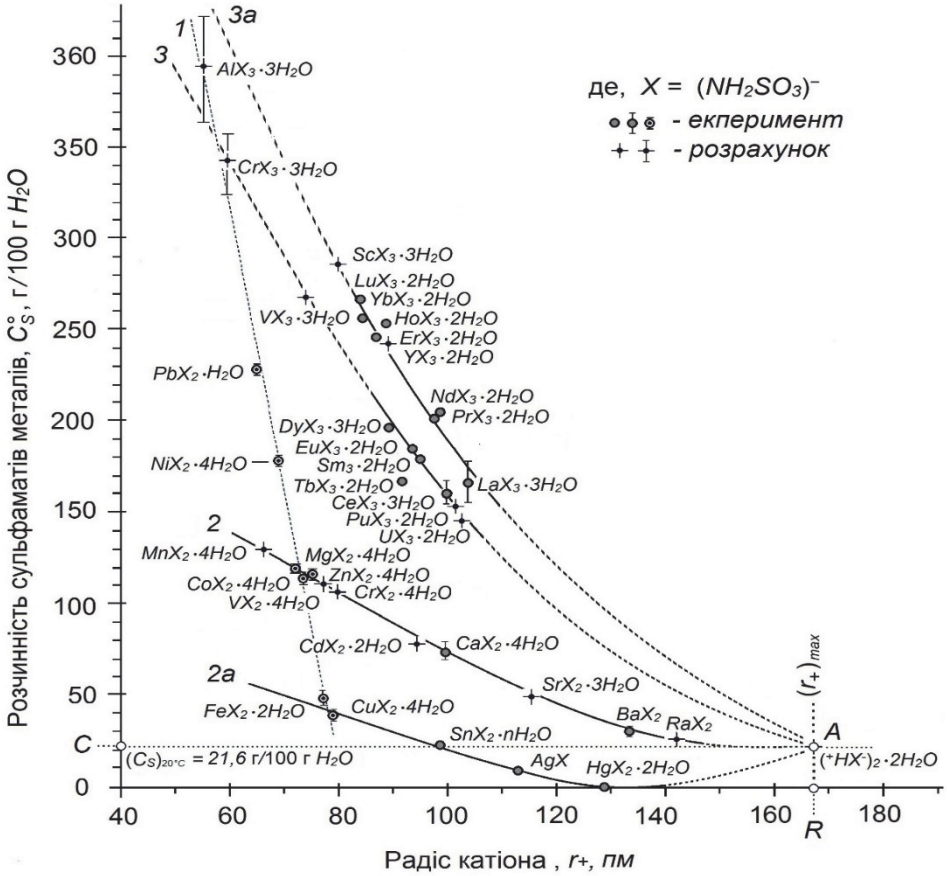

Рис. 1. Діаграма залежності розчинності CS (в г солі /100 г H_2O), для сульфаматів (солей сульфамінової кислоти) утворених двозарядними (лінії 2 та 2а) і тризарядними (лінії 3 та 3а) катіонами металів від величини радіусу r+i катіона (в нм). Більш детальне пояснення в тексті.

ними катіонами металів побічних груп Fe^{2+}, Cu^{2+}, Sn^{2+}, Ag^{+}, Hg^{2+} (рис 1, лінія *2а*). Така ж картина спостерігається і для сульфаматів, утворених тризарядними катіонами основної групи: Al^{3+}, Sc^{3+}, Lu^{3+}, Yb^{3+}, Ho^{3+}, Er^{3+}, Y^{3+}, Nd^{3+}, Pr^{3+} і Ln^{3+} (рис 1, лінія *3*), крива розподілу $C_S=f(r_+)$ яких лежить вище відповідної кривої для V^{3+}, Dy^{3+}, Eu^{3+}, Sm^{3+}, Tb^{3+}, Ce^{3+}, Pu^{3+} і U^{3+} (рис 1, лінія *3а*). Тобто, більш розчинними є сульфамати, утворені катіонами основної групи (рис. 1, лінії *2* і *3*), а менш розчинними ті, що утворені катіонами, здатними перебувати в інших ступенях окиснення (рис. 1, лінії *2а* і *3а*) – такий собі аналог поділу на метали основних і перехідних металів побічних груп. Причому розподіл досить чіткий і, з врахуванням виявлених особливостей, графік $C_S=f(r_{+i})$, наведений на рис 1, на думку авторів, може бути використаний, як шаблон, для оцінки значення розчинності будь якого катіону за величиною його іонного радіусу. Це особливо актуально в тому випадку, коли через дефіцит відповідних солей реактивної кваліфікації, експериментальних визначень C_S ще не проводилось, зокрема, досі експериментально не встановлені величини розчинності сульфаматів Ванадію, Мангану та Хрому. Оціночні величини розчинності сульфаматів, утворених двозарядними катіонами V^{2+}, Cr^{2+} і Mn^{2+} та тризарядними – V^{3+} і Cr^{3+} (окрім Mn^{3+}, який найвірогідніше піддається сильному гідролізу) розраховані з використанням згаданого графіку $C_S=f(r_{+i})$ як шаблону, представлені в таблиці вище.

Другою особливістю графіку $C_S=f(r_{+i})$ є те, що перспективне продовження всіх його кривих (рис. 1, лінія *2, 2а, 3 і 3а*), призводить до їх перетину в одній точці, (рис. 1, точка А). Перпендикуляри, опущені від точки А перетину всіх кривих на вісь абсцис (рис. 1, точка В) і на вісь ординат (рис. 1, точка с) відповідають, в першому випадку умовному максимальному катіонному радіусу $(r_{+i})_{max}$ = 166,86 ± 0,05 пм, а в другому – значенню розчинності C_S =21,6 г / 100 г H_2O, яке точно дорівнює величині розчинності сульфамінової кислоти (Cupery M.E., 1938, Стандритчук О.З. и др., 1989) при температурі 20 °С. Крім того, одержане значення $(r_{+i})_{max}$ збігається з величиною критичного радіусу, розрахованого із гранично можливої величини густини простої речовини хімічного елементу – аналога цезію, тобто з границі зони існування надмасивних атомів відповідно до досліджень, проведених нами в роботі (Стандритчук О. и др., 2018). Обмеження, на максимально можливий радіус, накладені величиною константи гравітаційної взаємодії і відповідають формулі:

$$G = 4k_i(r_{+i})_{max} = \frac{1}{4\pi}\mu_o\frac{4(r_{+i})_{max}}{M_o}, \qquad (1)$$

де: G= 6,67428 10^{-11} м^3/(кг·с^2) – константа гравітаційної взаємодії частинок матерії у вакуумі, μ_0 = 4ϖ 10^{-7} Дж/(м·А^2) – константа магнітної проникності вакууму, а M_0 = 10^{-3} кг/м^3 – коефіцієнт перерахунку при переході від об'ємних до масових одиниць (Mohr P. J. and other, 2015). Враховуючи тотожність $\mu_0\varepsilon_0c^2$ = 1, де: с = 299792458 м/с — гранична швидкість поширення електромагнітних хвиль (світла) у вакуумі, а ε_0 – константа електричної проникності вакууму (Mohr P. J. and other, 2015), μ_0 може бути зведена до розмірності базових фундаментальних характеристик простору і часу 1/(м·с^2), тому порушення відповідності метричній системі СІ в наведеній вище формулі (1), не відбувається. Вирахуване із формули (1) значення радіуса одержуємо в тій же системі СІ, яке дорівнює $(r_{+i})_{max}$ = 1,66857·10^{-7} м = 166,857 нм, тобто практично збігається з наведеним вище $(r_+)_{max}$ = 166,86 ± 0,05 нм, визначеним нами графічно із функції розподілу $C_S=f(r_{+i})$.

Оскільки стандартна величина добутку розчинності $П_S$ будь якої речовини, у тому числі і сульфаматів металів, може бути виражена через більш інформативні термодинамічні параметри (Д. Джонсон., 1985), зокрема, через вільну енергією Гіббса (розчинення) – ΔG_S, термодинамічну температуру –

T_0 та універсальну газову сталу – R_0, яка легко визначається із рівняння (закону) Менделеєва-Клапейрона $P_0V_0 = nR_0T_0$ (де: T_0=273,15; P_0=101325 Па; V_0=0,0224199682 м3/моль (Mohr P. J., Newell D. B., and Taylor B. N., 2015), то в даній роботі автори вирішили повернутися до більш детального дослідження функції $\Delta G_S = f(r_{+i})$, описаної нами раніше роботи (Максин В.И. и др., 2007). Там же покроково описані і методики розрахунку ΔG_S для сульфаматів, утворених одно-, дво- та тризарядними катіонами і сульфамат-аніоном, тому зараз висвітлюємо лише декілька принципових рівнянь.

В загальному зв'язок Π_S і ΔG_S, описується простою формулою (Д. Джонсон, 1985):

$$\Delta G_S^\circ = R_o T_o \ln \Pi_S, \qquad (2)$$

з якої, при переході до стандартних умов експерименту та використання десяткових логарифмів одержуємо ще простіше рівняння:

$$\Delta G_S = K_o \lg \Pi_S \approx 5,71 \cdot \lg \Pi_S, \qquad (3)$$

де: $K_o = R_o T_n \cdot \ln 10$ = 5708,009 (Дж/моль) – постійний множник приведення до умов експерименту; $T_n = T_o + t_n$ = 298,15 К – температура, за якої проводиться дослідження розчинності.

З іншої сторони приріст ΔG_S, для складної сполуки, якими є сульфамати металів, залежить від розмірів іонів катіону (r_{+i}) та аніону (r_{-i}), що утворюють сполуку Me_aX_b і, згідно з Д. Джонсон, описується рівнянням:

$$\Delta G_S^\circ = W(z^+ \cdot z^-)\frac{(a+b)}{(r_{+i}+r_{-i})} + a\Delta G_h^\circ(M^{z+} r_{+i}) + b\Delta G_h^\circ(X^{z-} r_{-i}) + 31,1(a+b) \qquad (4)$$

де: W = 1,079·10^5 (кДж/моль)·нм – внормовуючий постійний множник; a, b – стехіометричні коефіцієнти хімічної формули сполуки; (r_{+i}), (r_{-i}) і (z^+), (z^-) – радіуси (нм) та заряди катіону (1, 2, або 3) та аніону (1), відповідно; ΔG_h – зміна молярної вільної енергії гідратації іонів, взятих з експериментальних досліджень, або розрахованих (Д. Джонсон, 1985) за формулою:

$$\Delta G_h^\circ = -B\frac{(z_i^2)_{еф}}{(r_i)_{еф}} = -B\frac{(z_i^2)_{еф}}{(r_i + k_r)} - C, \text{ кДж/моль} \qquad (5)$$

де: B = 6,8583×10^4 (кДж/моль)·пм, C = 7,9 кДж/моль – емпірично знайдені внормовуючі постійні множники, а k_r – емпірично знайдений поправочний доданок, який для катіонів становить 80 нм, а для аніонів – 17 нм (Д. Джонсон, 1985).

Іонний радіус для сульфамат-аніону знаходили, розв'язуючи почергово систему рівнянь з приведених вище формул (3) - (5). Спочатку, із експериментальних теплот утворення, розчинення та дисоціації сульфамінової кислоти (Nash G.A. and other, 1968, Максин В.И. и др., 1989) згідно з формулами (4) вираховуємо величину зміни молярної вільної енергії гідратації сульфамат-іону, яка дорівнює ΔG_h = 243,302 кДж/моль, що практично дорівнює приведеним даним (Стандритчук О.З. и др., 1989, Nash G.A. and other, 1968, Максин В.И. и др., 1989). Далі, підставляючи одержане значення ΔG_h в формулу (5), визначаємо радіус сульфамат-іону, який згідно з такими розрахунками дорівнює $(r_{-i})_{NH2SO3}$, = 255,951 ± 0,050 нм.

Пізніше, на основі термодинамічних розрахунків ΔG_h (Maurey J.A. and other, 1963), та детальних досліджень густини розчинів сульфамінової кислоти з метою визначення парціального об'єму $(\Phi^\circ i)_{SAK}$ цвіттер-іону $^+H_3NSO_3^-$ (Maurey J.A. and other, 1963, Стандритчук О.З. и др., 1991), а також відповідних математичних розрахунків з побудовою моделей граничних поверхонь відштовхування за даними довжин міжатомних відстаней в $^{+\delta}H_3NSO_3^{\delta-}$ (Стандритчук О.З. и др., 1991) було встановлено, що $(r)_{NH2SO3}$ = 255,0 ±1 нм. Розбіжність в 1 нм, в принципі невелика, але суттєва для точності подальших розрахунків, тому необхідно було вияснити причини, що призводять до такої розбіжності.

Крім відхилень, пов'язаних з точністю розрахунку чи експериментального

визначення величини ΔG_h, причинами розбіжності в 1 нм могли бути те, що поправочний коефіцієнт у визначені ефективного радіусу k_r більший на 1 нм або, що множник $(z_{+i})_{еф}(z_{-i})_{еф} = (z_{\pm i})^2_{еф} \neq 1$. Останнє припущення видається найбільш вірогідним, адже сульфамат-іон схильний, особливо за температур нижче 298±1 К (Стандритчук О.З. и др., 1989, Максин В.И. и др., 1989), до утворення стійкої цвіттер-іонної структури $NH_2SO_3^- + H^+ \leftrightarrow {}^{+\delta}H_3NSO_3^{\delta-}$ за рахунок перерозподілу електронної густини, тому ефективний заряд повинен бути меншим одиниці $(z_{-i})_{еф} \leq 1$. Величина такого відхилення на наш погляд повинна відповідати природньому співвідношенню гравітаційного врівноваження,

$$(z^2_{-i})_{еф} = (2\kappa_a \varepsilon_0 \gamma_0^{-1}) \cdot (2\kappa_a \mu_0 \gamma_0^{-1}) = \left(\frac{2\kappa_a}{Gc}\right)^2 = \\ = 0{,}996\,024\,725\ldots, \qquad (6)$$

де:

$$\kappa_a = \left(\sqrt{\frac{1}{4\pi}\mu_0 M_0} - \sqrt{\frac{c}{4t_{\square}}}\right) = \left(\frac{1}{100} - \sqrt{\frac{c}{4t_{\oplus}T_{\square}}}\right) = \\ = 0{,}0099845889,$$

яке також характерне і в космологічних масштабах:

$$(z^2_{\pm i})_{еф} = (2\varepsilon_0 \tau_{\square}^{-1}) \cdot (2\mu_0 \tau_{\square}^{-1}) = \left(2\Gamma_0 \frac{a_{\square}}{c}\right)^2 = \\ = 0{,}996\,023\,097, \qquad (6\text{ а})$$

де, ε_0 і μ_0 – константи електричної та магнітної проникності вакууму, відповідно, які пов'язані з граничною швидкістю поширення електромагнітних хвиль (світла) у вакуумі простою формулою $\varepsilon_0 \cdot \mu_0 \cdot c^2 = 1$ (Mohr P. J., Newell D. B., and Taylor B. N., 2015); $a_{\odot}$ = 149597870691 м – астрономічна одиниця відстані (середнє число від суми відстаней від Землі до Сонця в апогеї та перигеї); $t_{\oplus}$= 3,15569259747×10^7, с – астрономічна одиниця часу (зафіксований в 1900 році період обертання Землі довкола Сонця); $T_{SUNS} = t_{\odot}/t_{\oplus}$ = 1×10^{10}, років – космологічна одиниця проміжку часу (період життя ідеальної зірки з параметрами Сонця); $\Gamma_0 = (r_0 \times M_0)^{-1} = 10^{-3}$ (кг^2·с^2) – внормовуючий множник з оберненою розмірністю гравітаційної константи r_0 =1 м^3/(кг·с^2) помноженій на коефіцієнт перерахунку при переході від об'ємних до масових одиниць $M_0 = 10^3$ кг/м^3 (Mohr P. J. and other, 2015), для переведення $(z_{\pm i})_{еф}$ в безрозмірну величину.

Далі, розв'язуючи формулу (5) відносно радіусу аніону, підставляючи відповідні константи, а також одержані згідно з формулами (6) і (6а) уточненні значення величини $(z^2_{\pm i})_{еф}$ = 0,996023911± 0,000000814, приходимо до виразу:

$$(r_{-i})_{{}^+H_2NSO_3^-} = \frac{B \cdot (z^2_{\pm i})_{еф}}{\Delta G^{\circ}_h + C} - k_r \text{ нм}, \qquad (7)$$

звідки знаходимо $(r_{-i})^+H2NSO3^-$ = 254,933143, нм – уточнене числове значення іонного радіусу сульфамат-іону з характерною за температур $T_n \leq 299{,}8 \pm 0{,}1$ К цвіттер-іонною структурою ${}^{+\delta}H_2NSO_3\delta^-$ (Стандритчук О.З. и др., 1989, Nash G.A. and other, 1968, Максин В.И. и др., 1989, Maurey J.A. and other, 1963, Стандритчук О.З. и др., 1991).

Оскільки, в зазначених вище формулах (3) – (5) і (7) використовували приведені у відповідній термодинамічній літературі (Д. Джонсон, 1985), приблизні значення емпірично підібраних унормовуючих постійних множників *W*, *B* і C, нами проведений пошук більш точного розрахунку їх відповідників. Виявилось, що згадані множники корелюють з важливими фундаментальними константами, зокрема:

$$W\,(\text{Дж/моль}) \equiv \frac{T^{\circ}_{BIGD}}{4T^{\circ}_{SUNS}} \cdot \frac{M_0^2}{U_0^2} = 1079{,}02461\ldots, \qquad (8)$$

де $U_0 = e_0 U_u = m_u c^3$ = 0,0447415679 – елементарна енергія гравітаційного розпаду атомної маси на бозони (m_0 = 1,66053904×10^{-27} кг – атомна одиниця маси, e_0=1,601217656×10^{-19} Кл) (Максін В.І. и др., 2013);

T_{BIGD}=8,64×10^9 років; T_{SUNS}=1 ×10^{10} років.

$$B\ (\text{нм}\cdot\text{Дж/моль}) \equiv \frac{1}{4\pi} c\mu_u M_o k_*^2 = 68582713{,}5\ldots, \quad (9)$$

де $k_* = \frac{\mu_o M_o Int T_\oplus}{T}$ =1,255804…;

$T_\oplus = \frac{t_\oplus}{t_{d\circ}}$ = 365,24219878125 сут; $t_{d\circ}$=86400 с.

$$C\ (\text{Дж/моль}) \equiv \frac{1}{4\pi}\mu_o \frac{4\Delta G_m^\circ}{Gc} - \frac{K_o}{M_o} = 7899{,}9026\ldots, \quad (10)$$

де ΔG_m°=395458,1716 (кДж/моль) (Максін В.І. та інш., 2013) – повна питома енергія хімічного зв'язку; $K_o = R_o T_n \cdot ln10$ = 5708,009 – постійний множник приведення до умов експерименту із формули (3).

Цікавим виявилось і те, що використання приведених в (8) – (10) множників *W, B* і C в термодинамічних розрахунках ΔG_h дають величину, яка досить точно відповідає кореляційній формулі з надважливими фундаментальними константами світобудови: констант тонкої структури (α_o), електричної та магнітної проникності вакууму (ε_o і μ_o), та граничної швидкості поширення електромагнітних хвиль (світла) у вакуумі (c) та інших:

$$\Delta G_h^\circ = k_W c\varepsilon_o\alpha_o = 4\pi\frac{k_W}{\alpha_o^{-1} c\mu_o} =$$

= 243301,592053895... Дж/моль, (11)

$$\Delta G_h^\circ = \frac{M_o^2}{2\pi}\cdot\left(\frac{M_o^2}{\Delta G_u^\circ} - 1\right) =$$

= 243302,142160496... кДж/моль (11а)

де; αo-1= 137,035999084 [20];

$$k_W = \frac{M_o}{U_o}\sqrt{2M_o} = 2M_o\sqrt{2M_o W\frac{T_{SUNS}^\circ}{T_{BIGD}^\circ}}$$

= 999540335 ΔG_u°= 395458,171626138..., кДж/моль [26] – повна питома енергія хімічного зв'язку.

Підстановкою в формулу (7) точних цифрових значень, розрахованих із фундаментальних констант, зокрема: з згідно формули (11) і (11а) – граничної вільної енергії гідратації ΔG_h аніона з граничним йонним радіусом, та з згідно з формулами (8) - (10) нормативних множників *W, B* і C, відповідно, а також із формул (6) і (6а) – уточненні значення величини $(z^2_{\pm i})_{еф}$, одержали високоточне значення граничного радіусу сульфамат-аніону $(r_{-i})^+$H2NSO3$^-$ = 254,933142851 нм в стані цвіттер-іонної структури.

Далі за описаною методикою (Стандритчук О.З. и др., 1989, Д. Джонсон, 1985), виходячи із знайденої величини $(r_i)^+$H2NSO3$^-$= 254,932 ± 0,001 нм, були розраховані відповідні величини ΔG_S, процесу розчинення сульфаматів утворених одно-, дво- та тризарядними катіонами практично всіх груп періодичної системи хімічних елементів. Результати у вигляді графічної залежності ΔG_S (в кДж/моль) від радіусу катіона (в нм) сульфамат утворюючого металу представлені на рис. 2.

Значення радіусів катіонів металів для розрахунків легко знайти у довідниках (Гороновский И. Т. И др., 1987), у відповідній літературі (Д. Джонсон, 1985, Максін В.І. та інш., 2013) та на електронних ресурсах (https://en.wikipedia.org/wiki/Ionic_radius). До речі розміщено досить ґрунтовну роботу, де викладено значення йонних радіусів практично всіх хімічних елементів у різних ступенях окиснення у вигляді наглядних таблиць.

Аналіз графічної залежності $\Delta G_S = f(r_+)$ показав, що всі сульфамати чітко розподілились на трьох експонентних кривих $y_n = K_n \cdot \exp(-k_n x)$ відповідно до заряду сульфамат утворюючого катіону металу (рис. 2, лінія 1, 2 і 3).

Характерною особливістю кривих $\Delta G_S = f(r_+)$ є те, що при переведені ординати в логарифмічну шкалу ln $\Delta G_S = f(r_+)$, ми отримуємо три практично ідеальні прямі $y = -kx + lnKn$, які можуть бути використані для високоточної оцінки ΔG_S, за заданим значенням іонного радіусу, а з викорис-

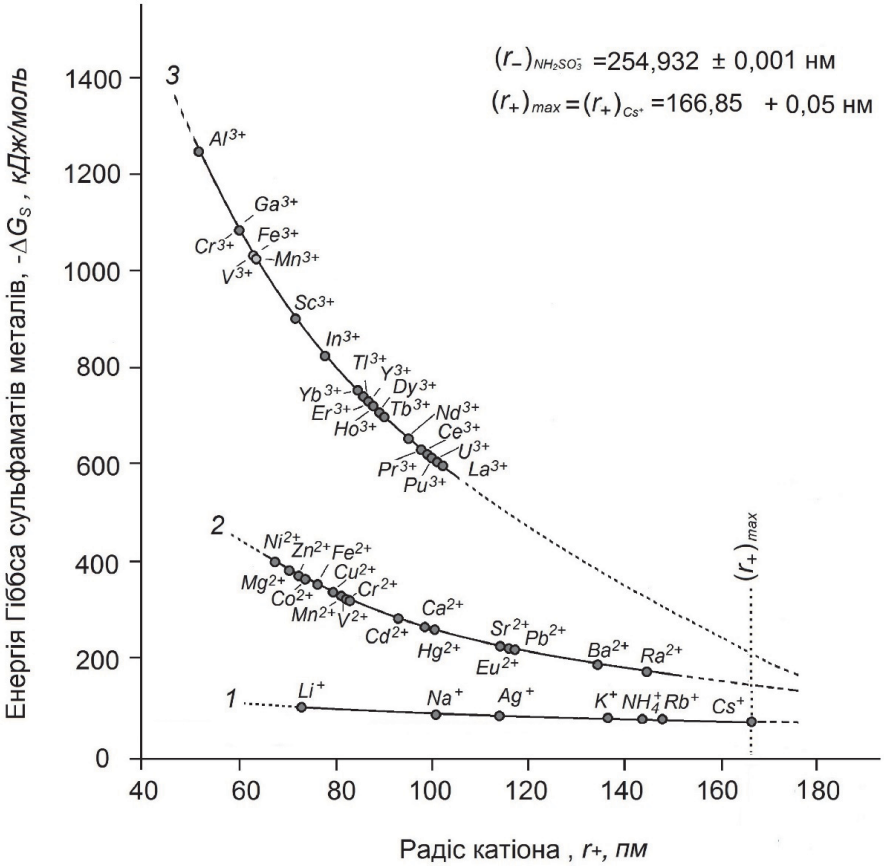

Рис. 2. Залежність величини вільної енергії Гіббса (розчинення) ΔGs, в кДж/моль, для сульфаматів з загальною формулою $Me(SO_3NH_2)n$, утворених одно– (лінія 1, n= z=+1), дво– (лінія 2, n= z=+2) та тризарядними (лінія 3, n= z=+3) катіонами металів від величини радіусу r+ катіону (нм). – Більш детальне пояснення в тексті.

танням формули (4), також можна достовірно оцінити величину енергії розчинення ΔG_h, для сульфамату будь-якого металу.

Висновки і перспективи (Discussion). Досліджено характер залежності величини розчинності у воді солей сульфамінової кислоти – C_S (в г солі/100 г H_20) із загальною хімічною формулою $Me(SO_3NH_2)n$, де n – величина заряду, а Me^{+n} – одно-, дво- та тризарядні катіони металів, від величини радіуса r_{+i} (в нм) катіону сульфамат утворюючого металу. Зазначено, що графічні функції $C_S=f(r_{+i})$ можуть бути використанні для оцінки розчинності сульфамату металу, для яких експериментальних визначень ще не проводилось. Зокрема, так були уточнені оціночні значення C_S для сульфаматів, утворених дво- та тризарядними катіонами Ванадію, Мангану та Хрому.

З використання графічних методів і методів математичного аналізу функцій $C_S=f(r_{+i})$ та $\Delta G_S=f(r_{+i})$, виявлено кореляцію особливих точок цих функцій з фундаментальними фізико-хімічними константами, на основі чого уточнені значення нормативних множників в відомих термодинамічних формулах розрахунку вільної енергії Гіббса – ΔG_S, та молярної

вільної енергії гідратації іонів – ΔG_h, зокрема сульфамат-іону.

Уточнено величини радіусів сульфамат-аніону з цвіттер-іонною структурою $(r_{-i})_{+H2NSO3^-}$ = 254,932 ± 0,001 нм, характерною при $T \leq 299{,}8$ К та – з розкритою будовою $(r_{-i})_{NH2SO3^-}$ = 255,965 ± 0,005 нм.

Література

1. Cupery M.E. Sulfamic acid - a new industrial chemical. Ind. Eng. Chem. 1938. V. 30. № 6. P. 627-631.
2. Стандритчук О.З., Максин В.И., Запольский А.К. Растворимости сульфаминовой кислоты в воде. Журнал общей химии. 1989. Т. 60 (122), Вып. 2. С. 253-258.
3. Sulfamic acid. https://en.wikipedia.org/wiki/Sulfamic_acid.
4. Patron M. Chimie et applications industrielles de l'acide sulfamique et de ses sels. L'ind. Chim. 1955. V. 42, № 457. P. 237-243.
5. Odehnal M. O některých amidosulfonatéch těžkych kovu. Chem. Listy. 1955. V. 49, № 10. P. 1571-1575.
6. Левин А.И., Джан Го-Хен. Электрическое рафинирование из сульфаматных электролитов. Журнал прикладной химии. 1960. Т. 33, № 3. С. 667-674.
7. Мустаев А.К., Яковенко Р.Т. О сульфаматах редкоземельных элементов. Изв. АН КиргизССР. серия: Естественные науки. 1963. Т. 5, № 4. С. 5-8.
8. Zimmerman M., Giesbrecht E. De l'acide sulfamique et de ses lanthanide sels. Ann. Acad. Brasil ciens. 1973. V. 45, № 1. P. 99-112.
9. Красовская Т.А., Пиркес С.Б., Васильева С.В. Синтез сульфаматов РЗЕ и изучение некоторых их свойств. Журнал неорганической химии. 1986. Т. 31, вып. 3. С. 617-624.
10. Стандритчук О.З., Максин В.И., Запольский А.К. Термодинамические аспекты растворимости сульфаматов. Журнал физической химии. 1989. Т. 63, № 9. С. 2332-2339.
11. Максін В.И., Стандритчук О.З. Розчинність сульфаматів міді та металів підгрупи заліза у воді. Аграрна наука і освіта. 2006. Т. 7, № 5-6. С. 22-29.
12. Максин В.И., Стандритчук О.З. Диаграммы растворимости систем сульфамат никеля-вода, сульфамат кобальта-вода. Журнал прикладной химии. 2007. Т. 80, № 7. С. 2267-2274.
13. Максін В.И., Стандритчук О.З., Балакирева А. Д. Меркуриметрическое определение хлорид- и бромид-ионов в водных растворах с использованием сульфамат-иона как индикатора. Химия и технология воды. 2013. Т. 35, № 6. С. 459-469.
14. Grey L.W. Rapid dissolution of plutonium metal in sulfamic acid followed by conversion to a nitric acid medium. Nucl. Technol. 1981. V. 52, № 1. P. 66-72.
15. Гороновский И. Т., Назаренко Ю. П., Некряч Е. Ф. Краткий справочник по химии: Справочник. Киев: Наукова думка, 1987. 830 с.
16. Киргинцев А.Н., Трушникова Л.Н., Лаврентева В.Г. Растворимость неорганических веществ в воде: Справочник. Ленинград: Химия, 1972. 248 с.
17. Стандритчук О.З., Максин В.И., Запольский А.К. Физико-химические свойства растворов, расплавов и кристаллов сульфаминовой кислоты и ее солей. Тезисы докладов VI Всесоюзного совещания по физико-химическим методам анализа (м. Киев, 22-24 ноября 1983 г.). Москва: Наука, 1983. с. 86-87
18. Yoshikubo, K., Suzuki, M. Sulfamic Acid and Sulfamates. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. 2000. doi:10.1002/0471238961.1921120625151908.a01
19. Стандритчук О., Максин В. Закономірності розподілу за температурами плавлення і кипіння простих речовин та хімічних сполук і їх зв'язок з іншими фізико-хімічними параметрами. Вісник Київського національного університету ім. Т.Г. Шевченка, серія: Хімія. 2018. Т. 55, № 1. С. 9-15.
20. Mohr P. J., Newell D. B., and Taylor B. N. 2014 CODATA. Recommended values of the fundamental physics and-chemistry constants. NIST SP 959 2015 (Aug 4, 2015). https://arxiv.org/abs/1507.07956v1
21. Д. Джонсон. Термодинамические аспекты неорганической химии (Перевод с англ. Я. Х. Гринберга). Москва: Мир, 1985. 326 с.
22. Nash G.A., Skinner H.A., Zordan T.A., Hepler L.G. Heat of formation of sulfamic acid . J. Chem. and Eng. Data. 1968. V. 13, № 2. P. 271-272.
23. Максин В.И., Стандритчук О.З. Растворение и кристаллизация сульфаминовой кислоты. Журнал прикладной химии. 1989. Т. 62, № 10. С. 2267-2274.

24. Maurey J.A., Wolff J. The partial molar volume of OCN-, BF4-, SeCN-, ReO4-, SO3- and SO3NH2-. J. Inorg. and Nucl. Chem. 1963. V. 25, № 3. P. 312-314.
25. Стандритчук О.З., Максин В.И., Запольский А.К. Парциальные мольные объёмы и термодинамические радиусы цвиттер-ионов $+H_3NSO_3$- и $+H_3NCH_2CO_2$-. Украинский химический журнал. 1991. Т. 57, № 5. С. 458-462.
26. Максін В.І., Стандритчук О.З. Альтернативний погляд на процеси метаболізму з дослідженням його параметрів у теплокровних видів. Біоресурси і природокористування. 2013. Т 5, № 5-6. С. 24–37.
27. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. Acta Crystallogr . 1976. A. 32:751–767. Bibcode:1976AcCrA..32..751S. doi:10.1107/S0567739476001551.
28. Ionic radius. Electronic resource. https://en.wikipedia.org/wiki/Ionic_radius

References

1. Cupery M.E. (1938). Sulfamic acid - a new industrial chemical. Ind. Eng. Chem, 30 (6), 627-631.
2. Standritchuk O.Z., Maksin V.I., Zapolsky A.K. (1989). Solubility of sulfamic acid in water. Journal of General Chemistry, 60 (122)/2, 253-258.
3. Sulfamic acid. Available at: https://en.wikipedia.org/wiki/Sulfamic_acid.
4. Patron M. (1955). Chimie et applications industrielles de l'acide sulfamique et de ses sels. L'ind. Chim., 42/457, 237-243.
5. Odehnal M. (1955). O někturŷch amidosulfonatéch těžkych kovu. Chem. Listy, 49/10, 1571-1575.
6. Levin A.I., Zhang Go-hyun. (1960). Electric refining from sulfate electrolytes. Journal of Applied Chemistry, Vol. 33/3, 667-674.
7. Mustaev A.K., Yakovenko R.T. (1963). On the sulfamates of rare earth elements. Proceedings of the Academy of Sciences of the Kyrgyz SSR, Series: Natural Sciences, 5/4, 5-8.
8. Zimmerman M., Giesbrecht É. (1973). De l'acide sulfamique et de ses lanthanide sels. Ann. Acad. Brasil ciens.,45/1, 99-112.
9. Krasovskaya T.A., Pirkes S.B., Vasilyeva S.V. (1986). Synthesis of REE sulfamates and study of some of their properties. Journal of Inorganic Chemistry, 31/ 3, 617-624.
10. Standritchuk O.Z., Maksin V.I., Zapolsky A.K. (1989). Thermodynamic aspects of solubility of sulfamates. Journal of Physical Chemistry, 63/9, 2332-2339.
11. Maksin V.I., Standritchuk O.Z. (2006). The solubility of copper sulfates and metals of the iron subgroup in water. Agrarian science and education, 7/5-6, 22-29.
12. Maksin V.I., Standritchuk O.Z. (2007). Solubility diagrams for nickel-water sulfate systems, cobalt-water sulfate systems. Journal of Applied Chemistry, 80/7, 2267-2274.
13. Maksin V.I., Standritchuk O.Z., Balakireva A.D. (2013). Mercurymetric determination of chloride and bromide ions in aqueous solutions using sulfamate as an indicator. Water chemistry and technology, 35/6, 459-469.
14. Grey L.W. (1981). Rapid dissolution of plutonium metal in sulfamic acid followed by conversion to a nitric acid medium. Nucl. Technol, 52/1, 66-72.
15. Goronovsky I.T., Nazarenko Yu. P., Nekryach E.F. (1987). A short guide to chemistry: A guide. Kiev: Scientific Opinion, 830.
16. Kirgintsev A.N., Trushnikova L.N., Lavrenteva V.G. (1972). Solubility of Inorganic Substances in Water: A Handbook. Leningrad: Chemistry, 248.
17. Standritchuk O.Z., Maksin V.I., Zapolsky A.K. (1983). Physicochemical properties of solutions, melts and crystals of sulfamic acid and its salts. Abstracts of the reports of the VI All-Union Meeting on Physicochemical Methods of Analysis (Kiev, November 22-24, 1983). Moscow: Science, 86-87.
18. Yoshikubo, K., Suzuki, M. (2000). Sulfamic Acid and Sulfamates. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. doi:10.1002/0471238961.1921120625151908.a01
19. Standritchuk O., Maksin V. (2018). Regularities of distribution of melting and boiling points of simple substances and chemical compounds and their relation with other physicochemical parameters. Bulletin of the Kyiv National University. T.G. Shevchenko, series: Chemistry, 55/1, 9-15.
20. Mohr P. J., Newell D. B., and Taylor B. N. (2014). Recommended values of the fundamental physics and-chemistry constants. NIST SP 959 2015 (Aug 4, 2015). Available at: https://arxiv.org/abs/1507.07956v1
21. D. Johnson. (1985). Thermodynamic aspects of inorganic chemistry (Translated from English by J. H. Greenberg). Moscow: Peace, 326.

22. Nash G.A., Skinner H.A., Zordan T.A., Hepler L.G. (1968). Heat of formation of sulfamic acid. J. Chem. and Eng. Data, 13/2, 271-272.
23. Maksin V.I., Standritchuk O.Z. (1989). Dissolution and crystallization of sulfamic acid. Journal of Applied Chemistry, 62/10, 2267-2274.
24. Maurey J.A., Wolff J. (1963). The partial molar volume of OCN-, BF4-, SeCN-, ReO4-, SO3- and SO3NH2-. J. Inorg. and Nucl. Chem., 25/3, 312-314.
25. Standritchuk O.Z., Maksin V.I., Zapolsky A.K. (1991). Partial molar volumes and thermodynamic radii of zwitter ions $+H_3NSO_{3-}$ and $+H_3NCH_2CO_{2-}$. Ukrainian Chemical Journal, 57/5, 458-462.
26. Maksin V.I., Standritchuk O.Z. (2013). An alternative view of the processes of metabolism with the study of its parameters in warm-blooded species. Bioresources and environmental management, 5/5-6, 24–37.
27. Shannon R. D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. Acta Crystallogr, 32, 751–767. Bibcode:1976AcCrA..32..751S. doi:10.1107/S0567739476001551.
28. Ionic radius. Electronic resource. Available at: https://en.wikipedia.org/wiki/Ionic_radius

SUMMARY

V. Maksin, O. Standrytchuk., O. Lytovchenko. *Physics and chemical features of the vanadium sulfamate soluble, manganese, chromium and other metals sulfamates. Biological Resources and Nature Managment. 2019.* ***11****, №5–6. P.119–130. https://doi.org/ 10.31548/bio2019.04.013*

Abstract. *Dependence of sulfamic acid salts solvability in water - CS (in gr of salt/100 gr H_2O) with the general chemical formula $Me(SO_3NH_2)n$, where, Me+n is one-, two- and three-charge cations of metal, and - n is value of charge, was researched. Also specific aspects of distribution of salts $Me(SO_3NH_2)n$ according to calculated size of Gibbs free energy – ΔGS, from the radius length – r+n (in nm) of sulfamate formative metal cation were examined.*

Using graphic methods and methods of mathematical analysis of the functions CS=f(r+n) and ΔGS=f(r+n) correlation of special points of these functions with fundamental physical and chemical constants was found. It was calculated the size of sulfamate-ions radius with cvitter-ion (r-i)$+H_2NSO_{3-}$ = 254,932 ± 0,001 pm, and with open (r-i)NH_2SO_{3-} = 255,965 ± 0,005 pm structure. Also estimated values of CS for sulfamates formed by two- and three-charge cations of Vanadium, Manganese and Chromium were clarified.

Keywords: *sulfamic acid, sulfamates, solubility of sulfamates, Gibbs energy, sulfamate ion, zwitterionic structure of sulfamate ion, ion radius*

АННОТАЦИЯ

В. И. Максин, О. З. Стандритчук, Е. В Литовченко. *Физико-химические особенности растворимости сульфаматов ванадия, марганца, хрома и других металлов. Биоресурсы и природопользование. 2019.* ***11****, №5–6. С.119–130. https://doi.org/ 10.31548/bio2019.04.013*

Аннотация. *Исследована зависимость растворимости в воде солей сульфаминовой кислоты CS (в г соли/100 г H2O) с общей химической формулой Me(SO3NH2)n, где, M+n – одно, двух и три зарядные катионы металлов, n – значение заряда, а также особенность распределения Me(SO3NH2)n по величине расчетной свободной энергии Гиббса – ΔGS, от величины радиуса – r+n (в нм) катиона сульфамат-образующего металла.*

С использованием графических методов и методов математического анализа функций CS=f(r+n) и ΔGS=f(r+n) обнаружена корреляция особых точек упомянутых функций с фундаментальными физико-химическими константами. Рассчитано величину радиуса сульфамат-иона с цвиттер-ионным (r-i)+H2NSO3- = 254,932 ± 0,001 нм, и – с раскрытой (r-i)NH2SO3- = 255,965 ± 0,005 нм структурой. Также уточнены оценочные значение CS для сульматов, образованных двух и три зарядными катионами ванадия, марганца и хрома.

Ключевые слова: *сульфаминовая кислота, сульфаматы, растворимость сульфаматов, энергия Гиббса, сульфамат – ион, цвиттер-ионное строение сульфамат-иона, радиус иона*