

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](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\_@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 Н<sub>2</sub>O) із загальною хімічною формулою Me(SO<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, де Me+n – одно-, дво- чи тризарядні катіони металів, а n – величина заряду, відповідно. Також розглянуто особливості розподілу Me(SO<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> за величиною вільної енергії Гіббса – ΔGS від величини радіусу r<sup>+</sup>i (в нм) катіону сульфамат-утворюючого металу.

З використанням графічних методів і методів математичного аналізу функцій CS=f(r<sup>+</sup>i) та ΔGS=f(r<sup>+</sup>i), виявлено кореляцію особливих точок цих функцій з фундаментальними фізико-хімічними константами. Розраховано величину радіусу сульфамат-іону з цвіттер-іонною (r<sup>-i</sup>)+H<sub>2</sub>NSO<sub>3</sub> = 254,932 ± 0,001 нм, та – з розкритою (r<sup>-i</sup>) NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> = 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<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> – це неорганічна біла кристалічна речовина (Супегу М.Е., 1938, Стандритчук О.З. и др., 1989), аніон якої (NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) утворює з одно-, два- та тризарядними катіонами металів – Me<sup>+n</sup> (де +n величина заряду) практично всіх груп періодичної системи хімічних елементів відповідні солі Me(NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>n</sub> – сульфамати металів, з унікальними фізико-хімічними

властивостями (Супегу М.Е., 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 виявлення 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, Максін В.И. и др., 2007, Максін В.И. 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 –  $\Delta G_S$ , та величин радіусів катіону сульфамат-утворюючих і сульфамат-аніону.

### Матеріали і методи досліджень.

Розрахунки  $\Delta G_S$  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 використання 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 (Supery M.E., 1938, Patron M., 1955, Odehna 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.И. та інш., 2006, Максін В.И. и др., 2007, Максін В.И. 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 сульфаматів

# Розчинність сульфаматів металів [1-14] і аналогічних солей сильних мінеральних кислот [15, 16] за 298 К (в г солі / 100 г Н<sub>2</sub>О)

Катіони металу	Аніони			
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl-	NO <sub>3</sub> -	NH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> -
H <sup>+</sup>	92,9	170,3	116,5 (-20°C)	22,4 21,6 [1-4, 10]
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	76,8	39,6	208,2	193; 216 [1, 4, 6]
Na <sup>+</sup>	29,3	36,0	91,2	106; 125 [1, 4, 6]
Li <sup>+</sup>	41,8	84,5	124,8	110 [10]
Ag <sup>+</sup>	0,86	5·10 <sup>-4</sup>	253,9	8,8 [5]
Mg <sup>+2</sup>	36,2	55,3	72,3	119; 112 [1, 4, 6]
Ca <sup>+2</sup>	0,2	86,6	140,5	67; 79 [1, 4, 6]
Ba <sup>+2</sup>	2·10 <sup>-4</sup>	36,5	9,9	29; 34,2 [1, 4, 6]
Zn <sup>+2</sup>	57,5	40,6	128,8	115 [1, 2]
Pb <sup>+2</sup>	4·10 <sup>-3</sup>	1,1	58,7	218; 244,5 [5, 6]
Hg <sup>+2</sup>	5·10 <sup>-3</sup>	7,8	{p} гідроліз	5·10 <sup>-3</sup> [10, 13]
Sn <sup>+2</sup>	18,7	278,0	гідроліз	21,4 [6]
Cu <sup>+2</sup>	22,9	78,8	139,8	73,5 [11,12]
Co <sup>+2</sup>	39,0	56,3	104,0	104,7 [11,12]
Ni <sup>+2</sup>	40,6	65,9	40,5	183,5 [11,12]
Fe <sup>+2</sup>	29,7	63,9	86,9	176,2 [11,12]
Mn <sup>+2</sup>	63,9	66,8	62,5 %	(128)*; (174) [10]
V <sup>+2</sup>	58,7	1,1	{д-р}	(108)*
Cr <sup>+2</sup>	67,1	{д-р}	{д-р}	(110)*; (168) [10]
UO <sub>2</sub> <sup>+2</sup>	157,7	328,0	121,8	(84±5) [10,14]
Al <sup>+3</sup>	39,1	46,0	78,3	(354)*; (320±40) [10]
La <sup>+3</sup>	2,0	93,5	150,6	178;153,4 [7-9]
Ce <sup>+3</sup>	9,2	94,2	168,9	184; 193 [7-9]
V <sup>+3</sup>	{p}	{p}	{p}	(268)*; (260±20) [10]
Cr <sup>+3</sup>	53,8	68,6	81,9	(345)*; (260±20) [10]
Fe <sup>+3</sup>	{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; {p} 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 Н<sub>2</sub>О) від радіусу катіона (в нм) сульфамат утворюючого металу. Загальний вигляд такої гра-

фічної залежності  $C_S=f(r_{+})$  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 сульфатів металів, переважно ті, які використовуються, як гальванічні електроліти ( $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ) спостерігається прямо-лінійна залежність розчинності (рис. 1, лінія 1) величини розчинності від величини радіусу катіону сульфат утворюючого металу. До цієї групи певною мірою також можна віднести сульфати, утворені двозарядними катіонами  $V^{2+}$ ,  $Cr^{2+}$  і  $Mn^{2+}$ , а також тризарядними катіонами  $Cr^{3+}$  та  $Al^{3+}$ .

Усі інші сульфати розподілились попарно на чотирьох експонентних кривих  $C_S=f(r_{+i})$ : дві – для солей, утворених

двозарядними катіонами (рис. 1, лінія 2, 2a) і дві – для солей, утворених тризарядними катіонами (рис. 1, лінія 3 і 3a). Окрім того, що сульфати, утворені двозарядними катіонами, є менш розчинними у порівнянні з сульфатами, утвореними тризарядними катіонами, було виявлено ще дві цікаві особливості такого розподілу, зокрема:

Перша особливість полягає в тому, що криві розподілу  $C_S=f(r_{+i})$  сульфатів, 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 сульфатів, утворених двозаряд-

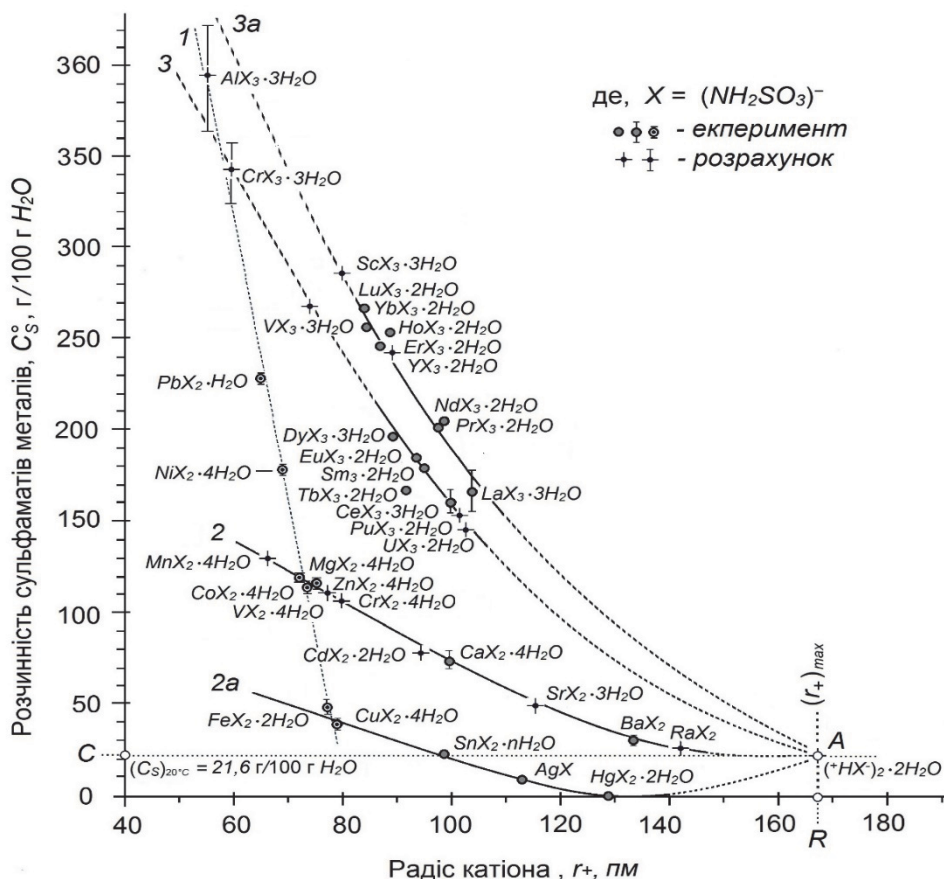


Рис. 1. Діаграма залежності розчинності  $C_S$  (в г солі /100 г  $H_2O$ ), для сульфатів (солей сульфамінової кислоти) утворених двозарядними (лінії 2 та 2a) і тризарядними (лінії 3 та 3a) катіонами металів від величини радіусу  $r_+$  катіона (в нм). Більш детально пояснення в тексті.

ними катіонами металів побічних груп  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  (рис 1, лінія 2а). Така ж картина спостерігається і для сульфатів, утворених тризарядними катіонами основної групи:  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Lu}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$  і  $\text{Ln}^{3+}$  (рис 1, лінія 3), крива розподілу  $C_S=f(r_+)$  яких лежить вище відповідної кривої для  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Pu}^{3+}$  і  $\text{U}^{3+}$  (рис 1, лінія 3а). Тобто, більш розчинними є сульфати, 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  $C_S=f(r_+)$ , 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 сульфатів Ванадію, Мангану та Хрому. Оціночні величини розчинності сульфатів, утворених двозарядними катіонами  $\text{V}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$  і  $\text{Mn}^{2+}$  та тризарядними –  $\text{V}^{3+}$  і  $\text{Cr}^{3+}$  (окрім  $\text{Mn}^{3+}$ , який найвірогідніше піддається сильному гідролізу) розраховані за використанням згаданого графіку  $C_S=f(r_+)$  як шаблону, представлені в таблиці вище.

Другою особливістю графіку  $C_S=f(r_+)$  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  $(r_+)_{\text{max}} = 166,86 \pm 0,05$  нм, а в другому – значенню розчинності  $C_S = 21,6$  г / 100 г  $\text{H}_2\text{O}$ , яке точно

дорівнює величині розчинності сульфамінової кислоти (Сирегу М.Е., 1938, Стандритчук О.З. и др., 1989) при температурі 20 °С. Крім того, одержане значення  $(r_+)_{\text{max}}$  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:

$$G = 4k_i(r_+)_{\text{max}} = \frac{1}{4\pi} \mu_0 \frac{4(r_+)_{\text{max}}}{M_0}, \quad (1)$$

де:  $G = 6,67428 \cdot 10^{-11} \text{ м}^3/(\text{кг} \cdot \text{с}^2)$  – константа гравітаційної взаємодії частинок матерії у вакуумі,  $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Дж}/(\text{м} \cdot \text{А}^2)$  – константа магнітної проникності вакууму, а  $M_0 = 10^{-3} \text{ кг}/\text{м}^3$  – коефіцієнт перерахунку при переході від об'ємних до масових одиниць (Mohr P. J. and other, 2015). Враховуючи тотожність  $\mu_0 \epsilon_0 c^2 = 1$ , де:  $c = 299792458 \text{ м}/\text{с}$  — гранична швидкість поширення електромагнітних хвиль (світла) у вакуумі, а  $\epsilon_0$  – константа електричної проникності вакууму (Mohr P. J. and other, 2015),  $\mu_0$  може бути зведена до розмірності базових фундаментальних характеристик простору і часу  $1/(\text{м} \cdot \text{с}^2)$ , тому порушення відповідності метричній системі СІ в наведений вище формулі (1), не відбувається. Вирахуване із формули (1) значення радіуса одержуємо в тій же системі СІ, яке дорівнює  $(r_+)_{\text{max}} = 1,66857 \cdot 10^{-7} \text{ м} = 166,857 \text{ нм}$ , тобто практично збігається з наведеним вище  $(r_+)_{\text{max}} = 166,86 \pm 0,05 \text{ нм}$ , визначеним нами графічно із функції розподілу  $C_S=f(r_+)$ .

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



$T_0$  та універсальну газову сталу –  $R_0$ , яка легко визначається із рівняння (за закону) Менделєєва-Клапейрона  $P_0 V_0 = n R_0 T_0$  (де:  $T_0 = 273,15$ ;  $P_0 = 101325$  Па;  $V_0 = 0,0224199682$  м<sup>3</sup>/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.І. и др., 2007). Там же покроково описані і методики розрахунку  $\Delta G_S$  для сульфаматів, утворених одно-, дво- та тризарядними катіонами і сульфамат-аніоном, тому зараз висвітлюємо лише декілька принципових рівнянь.

В загальному зв'язок  $\Pi_S$  і  $\Delta G_S$  описується простою формулою (Д. Джонсон, 1985):

$$\Delta G_S^* = R_0 T_0 \ln \Pi_S, \quad (2)$$

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

$$\Delta G_S = K_0 \lg \Pi_S \approx 5,71 \cdot \lg \Pi_S, \quad (3)$$

де:  $K_0 = R_0 T_n \cdot \ln 10 = 5708,009$  (Дж/моль) – постійний множник приведення до умов експерименту;  $T_n = T_0 + t_n = 298,15$  К – температура, за якої проводиться дослідження розчинності.

З іншої сторони приріст  $\Delta G_S$  для складної сполуки, якими є сульфамати металів, залежить від розмірів іонів катіону ( $r_{+i}$ ) та аніону ( $r_{-i}$ ), що утворюють сполуку  $Me_a X_b$  і, згідно з Д. Джонсоном, описується рівнянням:

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

де:  $W = 1,079 \cdot 10^5$  (кДж/моль)·нм – вносовуючий 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;  $\Delta G_h$  – зміна молярної вільної енергії гідратації іонів, взятих з експериментальних досліджень, або розрахованих (Д. Джонсон, 1985) за формулою:

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

де:  $B = 6,8583 \times 10^4$  (кДж/моль)·нм,  $C = 7,9$  кДж/моль – емпірично знайдені вносовуючі 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 по чергово систему рівнянь з приведених вище формул (3) – (5). Спочатку, із експериментальних теплот утворення, розчинення та дисоціації сульфамінової кислоти (Nash G.A. and other, 1968, Максін В.І. и др., 1989) згідно з формулами (4) вираховуємо величину зміни молярної вільної енергії гідратації сульфамат-іону, яка дорівнює  $\Delta G_h = 243,302$  кДж/моль, що практично дорівнює приведеним даним (Стандритчук О.З. и др., 1989, Nash G.A. and other, 1968, Максін В.І. и др., 1989). Далі, підставляючи одержане значення  $\Delta G_h$  в формулу (5), визначаємо радіус сульфамат-іону, який згідно з такими розрахунками дорівнює  $(r_{-i})_{\text{NH}_2\text{SO}_3^-} = 255,951 \pm 0,050$  нм.

Пізніше, на основі термодинамічних розрахунків  $\Delta G_h$  (Maurey J.A. and other, 1963), та детальних досліджень густини розчинів сульфамінової кислоти з метою визначення парціального об'єму ( $\Phi^i$ )<sub>SAK</sub> цвіттер-іону  $^+\text{H}_3\text{NSO}_3^-$  (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  $^+\delta\text{H}_3\text{NSO}_3^-$  (Стандритчук О.З. и др., 1991) було встановлено, що  $(r_{-i})_{\text{NH}_2\text{SO}_3^-} = 255,0 \pm 1$  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  $\Delta G_h$ , причинами розбіжності в 1 нм могли бути те, що поправочний коефіцієнт у визначені ефективного радіусу  $k_r$  більший на 1 нм або, що множник  $(z_{+i})_{ef} (z_{-i})_{ef} = (z_{\pm i})_{ef}^2 \neq 1$ . Останнє припущення видається найбільш вірогідним, адже сульфат-іон схильний, особливо за температур нижче  $298 \pm 1$  К (Стандритчук О.З. и др., 1989, Максін В.І. и др., 1989), до утворення стійкої цвіттер-іонної структури  $\text{NH}_2\text{SO}_3^- + \text{H}^+ \leftrightarrow {}^{+\delta}\text{H}_3\text{NSO}_3\delta^-$  за рахунок перерозподілу електронної густини, тому ефективний заряд повинен бути меншим одиниці  $(z_{-i})_{ef} \leq 1$ . Величина такого відхилення на наш погляд повинна відповідати природньому співвідношенню гравітаційного врівноваження,

$$(z_{-i}^2)_{ef} = (2\kappa_a \varepsilon_0 \gamma_0^{-1}) \cdot (2\kappa_a \mu_0 \gamma_0^{-1}) = \left( \frac{2\kappa_a}{Gc} \right)^2 = 0,996\,024\,725\dots, \quad (6)$$

де:

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

яке також характерне і в космологічних масштабах:

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

де,  $\varepsilon_0$  і  $\mu_0$  – константи електричної та магнітної проникності вакууму, відповідно, які пов'язані з граничною швидкістю поширення електромагнітних хвиль (світла) у вакуумі простою формулою  $\varepsilon_0 \mu_0 \cdot c^2 = 1$  (Mohr P. J., Newell D. B., and Taylor B. N., 2015);  $a_\oplus = 149597870691$  м – астрономічна одиниця відстані (середнє число від суми відстаней від Землі до Сонця в апогеї та перигеї);  $t_\oplus = 3,15569259747 \times 10^7$ , с – астрономічна одиниця часу (зафіксований в 1900 році період обертання Землі довкола Сонця);  $T_{SUNS} = t_\odot / t_\oplus = 1 \times 10^{10}$ , років –

космологічна одиниця проміжку часу (період життя ідеальної зірки з параметрами Сонця);  $\Gamma_0 = (r_\odot \times M_\odot)^{-1} = 10^{-3} \text{ (кг}^2 \cdot \text{с}^2\text{)}^{-1}$  – внормовуючий множник з оберненою розмірністю гравітаційної константи  $r_\odot = 1 \text{ м}^3 / (\text{кг} \cdot \text{с}^2)$  помножений на коефіцієнт перерахунку при переході від об'ємних до масових одиниць  $M_\odot = 10^3 \text{ кг} / \text{м}^3$  (Mohr P. J. and other, 2015), для переведення  $(z_{\pm i})_{ef}$  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  $(z_{\pm i}^2)_{ef} = 0,996023911 \pm 0,000000814$ , приходимо до виразу:

$$(r_{-i})_{\text{H}_2\text{NSO}_3^-} = \frac{B \cdot (z_{\pm i}^2)_{ef}}{\Delta G_h + C} - k_r \text{ нм}, \quad (7)$$

звідки знаходимо  $(r_{-i})_{\text{H}_2\text{NSO}_3^-} = 254,933143$ , нм – уточнене числове значення іонного радіусу сульфат-іону з характерною за температур  $T_n \leq 299,8 \pm 0,1$  К цвіттер-іонною структурою  ${}^{+\delta}\text{H}_2\text{NSO}_3\delta^-$  (Стандритчук О.З. и др., 1989, Nash G.A. and other, 1968, Максін В.І. 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:

$$W \text{ (Дж/моль)} \equiv \frac{T_{BIGD}^*}{4T_{SUNS}^*} \cdot \frac{M_\odot^2}{U_\odot^2} = 1079,02461\dots, \quad (8)$$

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

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

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

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

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

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

де  $\Delta G_m^{\circ} = 395458,1716$  (кДж/моль) (Максін В.І. та інш., 2013) – повна питома енергія хімічного зв'язку;  $K_o = R_o T_n \cdot \ln 10 = 5708,009$  – 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  $\Delta G_h$  дають величину, яка досить точно відповідає кореляційній формулі з надважливими фундаментальними константами світобудови: констант тонкої структури ( $\alpha_o$ ), електричної та магнітної проникності вакууму ( $\epsilon_o$  і  $\mu_o$ ), та граничної швидкості поширення електромагнітних хвиль (світла) у вакуумі ( $c$ ) та інших:

$$\Delta G_h^{\circ} = k_w c \epsilon_o \alpha_o = 4\pi \frac{k_w}{\alpha_o^{-1} c \mu_o} = 243301,592053895... \text{ Дж/моль,} \quad (11)$$

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

$$= 243302,142160496... \text{ кДж/моль} \quad (11a)$$

де;  $\alpha_o^{-1} = 137,035999084$  [20];

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

$= 999540335 \Delta G_u^{\circ} = 395458,171626138...$ , кДж/моль [26] – повна питома енергія хімічного зв'язку.

Підстановкою в формулу (7) точних цифрових значень, розрахованих із фундамен-

тальних констант, зокрема: згідно формули (11) і (11a) – граничної вільної енергії гідратації  $\Delta G_h$  аніона з граничним йонним радіусом, та згідно з формулами (8) – (10) нормативних множників  $W, B$  і  $C$ , відповідно, а також із формул (6) і (6a) – уточненні значення величини  $(z_{\pm}^2)_{eff}$  одержали високоточне значення граничного радіусу сульфат-аніону  $(r_i)^+ H_2NSO_3^- = 254,933142851$  нм в стані цвіттер-йонної структури.

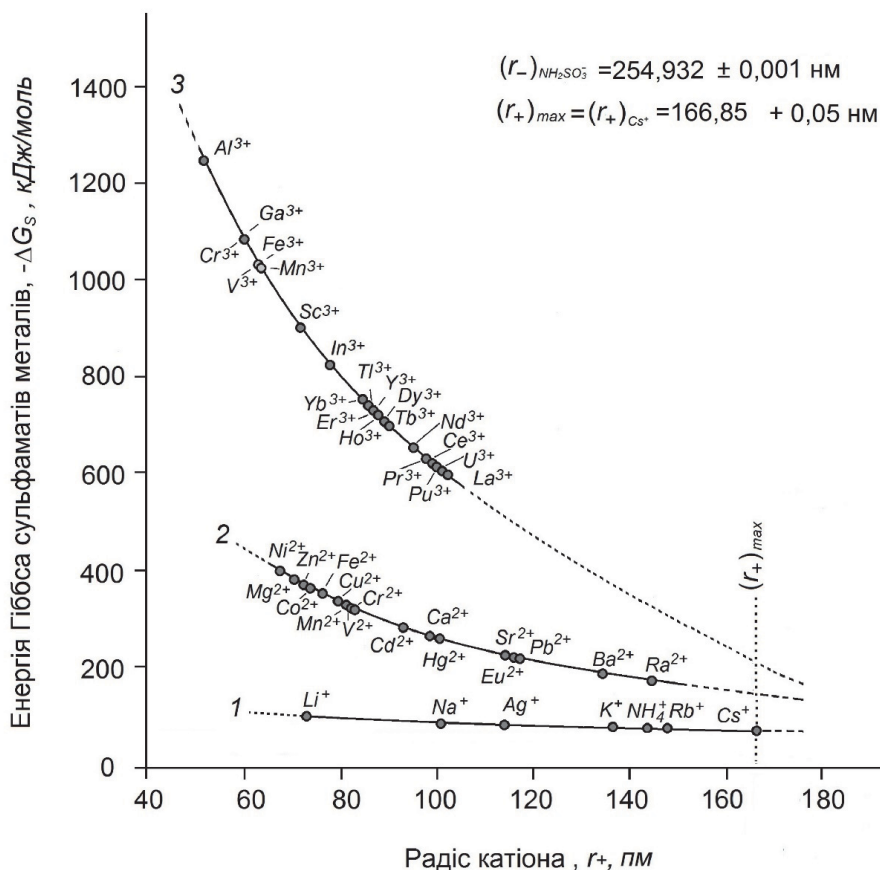
Далі за описаною методикою (Стандритчук О.З. і др., 1989, Д. Джонсон, 1985), виходячи із знайденої величини  $(r_i)^+ H_2NSO_3^- = 254,932 \pm 0,001$  нм, були розраховані відповідні величини  $\Delta G_S$  процесу розчинення сульфатів утворених одно-, дво- та тризарядними катіонами практично всіх груп періодичної системи хімічних елементів. Результати у вигляді графічної залежності  $\Delta G_S$  (в кДж/моль) від радіусу катіона (в нм) сульфатат 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](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 сульфатати чітко розподілились на трьох експонентних кривих  $y_n = K_n \cdot \exp(-k_n x)$  відповідно до заряду сульфатат утворюючого катіону металу (рис. 2, лінія 1, 2 і 3).

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





**Рис. 2.** Залежність величини вільної енергії Гіббса (розчинення)  $\Delta G_S$ , в кДж/моль, для сульфатів з загальною формулою  $\text{Me}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_n$ , 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  $\Delta G_{\text{р}}$  для сульфату будь-якого металу.

## Висновки і перспективи (Discussion).

Досліджено характер залежності величини розчинності у воді солей сульфамінової кислоти –  $C_S$  (в г солі/100 г  $\text{H}_2\text{O}$ ) із загальною хімічною формулою  $\text{Me}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_n$ , де  $n$  – величина заряду, а  $\text{Me}^{+n}$  – одно-, дво- та тризарядні катіони металів, від величини радіуса  $r_+$  (в нм) катіону сульфат утворюючого металу. Зазначено, що графічні функції  $C_S = f(r_+)$  можуть бути використанні для оцінки розчинності сульфату металу, для

яких експериментальних визначень ще не проводилось. Зокрема, так були уточнені оціночні значення  $C_S$  для сульфатів, утворених дво- та тризарядними катіонами Ванадію, Мангану та Хрому.

З використання графічних методів і методів математичного аналізу функцій  $C_S = f(r_+)$  та  $\Delta G_S = f(r_+)$ , 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 –  $\Delta G_S$ , та молярної

вільної енергії гідратації іонів –  $\Delta G_h$ , зокрема сульфат-іону.

Уточнено величини радіусів сульфат-аніону з цвіттер-іонною структурою

$(r_i)_{\text{H}_2\text{NSO}_3^-} = 254,932 \pm 0,001$  нм, характерною при  $T \leq 299,8$  К та – з розкритою будовою  $(r_i)_{\text{NH}_2\text{SO}_3^-} = 255,965 \pm 0,005$  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., Максін 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](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 někturých amidosulfonatých těžkých kovů. Chem. Listy. 1955. V. 49, № 10. P. 1571-1575.
6. Левин А.И., Джан Го-Хен. Электрическое рафинирование из сульфатных электролитов. Журнал прикладной химии. 1960. Т. 33, № 3. С. 667-674.
7. Мустаев А.К., Яковенко Р.Т. О сульфатах 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., Максін 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. Максін В.И., Стандритчук О.З. Диаграммы растворимости систем сульфат никеля-вода, сульфат 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 сульфат-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., Трушников Л.Н., Лаврентева В.Г. Растворимость неорганических веществ в воде: Справочник. Ленинград: Химия, 1972. 248 с.
17. Стандритчук О.З., Максін 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., Максін 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. Максін 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  $\text{OCN}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{SeCN}^-$ ,  $\text{ReO}_4^-$ ,  $\text{SO}_3^-$  and  $\text{SO}_3\text{NH}_2^-$ . J. Inorg. and Nucl. Chem. 1963. V. 25, № 3. P. 312-314.
25. Стандричук О.З., Максін В.І., Запольский А.К. Парциальные молярные объёмы и термодинамические радиусы цвиттер-ионов  $+\text{H}_3\text{NSO}_3^-$  и  $+\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CO}_2^-$ . Украинский химический журнал. 1991. Т. 57, № 5. С. 458-462.
26. Максін В.І., Стандричук 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](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](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 někturých amidosulfonátých těžkých kovů. 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. Mustaeв 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 E. (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). Mercury metric 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-, BF<sub>4</sub>-, SeCN-, ReO<sub>4</sub>-, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> and SO<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>-. 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<sub>3</sub>NSO<sub>3</sub><sup>-</sup> and +H<sub>3</sub>NCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>. 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](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 Management. 2019. 11, №5–6. P.119–130. <https://doi.org/10.31548/bio2019.04.013>*

**Abstract.** Dependence of sulfamic acid salts solubility in water - CS (in gr of salt/100 gr H<sub>2</sub>O) with the general chemical formula Me(SO<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, where, Me<sup>+</sup><sub>n</sub> 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<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> 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 cwitter-ion (r<sub>i</sub>)+H<sub>2</sub>NSO<sub>3</sub><sup>-</sup> = 254,932 ± 0,001 pm, and with open (r<sub>i</sub>)NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> = 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

## АННОТАЦІЯ

**В. І. Максін, О. З. Стандритчук, О. В. Литовченко.** *Фізико-хімічні особливості розчинимості сульфаматів ванадію, марганця, хрому і інших металів. Біоресурси і природокористування. 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 H<sub>2</sub>O) с общей химической формулой Me(SO<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, где, Me<sup>+</sup><sub>n</sub> – одно, двух и три зарядные катионы металлов, n – значение заряда, а также особенность распределения Me(SO<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> 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 цвितтер-ионным (r<sub>i</sub>)+H<sub>2</sub>NSO<sub>3</sub><sup>-</sup> = 254,932 ± 0,001 нм, и – с раскрытой (r<sub>i</sub>)NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> = 255,965 ± 0,005 нм структурой. Также уточнены оценочные значения CS для сульфаматов, образованных двух и три зарядными катионами ванадия, марганца и хрому.

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