

*Н. С. БЕКТУРГАНОВ<sup>1</sup>, М. Р. БИСЕНГАЛИЕВА<sup>2</sup>, Д. Б. ГОГОЛЬ<sup>2</sup>*

(<sup>1</sup>Национальный научно-технологический холдинг «Парасат», Астана, Казахстан,

<sup>2</sup>Институт проблем комплексного освоения недр, Караганда, Казахстан)

## РАСЧЕТ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ СИМОНКОЛЛЕИТА

**Аннотация.** В статье представлены результаты расчетов методами квантовой химии и теории динамики кристаллической решетки термодинамических функций природного гидроксихлорида цинка – симонколлеита  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ . С использованием программы LADY была определены положения атомов водорода в кристаллической структуре минерала, после чего производился расчет колебательных состояний и моделирование теоретических спектров. Термодинамические функции минерала (теплоемкость и энтропия) после расчета фононного спектра рассчитывались в программе LADY по методу межатомных потенциалов, а также с помощью пакета программ MOPAC полуэмпирическим методом PM5 (теплоемкость и изменение энталпии).

**Ключевые слова:** кристаллическая структура, колебательные спектры, термодинамические свойства, квантово-химический расчет, гидроксихлорид цинка, симонколлеит.

**Тірек сөздер:** кристалдық құрылым, тербелмелі спектрлер, термодинамикалық қасиеттер, кванттық-химиялық есеп, мырыштың гидроксихлориді, симонколлеит.

**Keywords:** crystal structure, vibrational spectra, thermodynamic properties, quantum-chemical calculation, zinc hydroxychloride, simonkolleite.

Уменьшение запасов легкообогатимых сульфидных руд цветных металлов заставляет уделять все большее внимание вторичным минералам меди, свинца и цинка, образующимся под действием атмосферных и гидротермальных агентов в зоне окисления сульфидных месторождений. Поскольку образующиеся при этом соединения относятся к труднофлотируемым, то для разработки эффективных технологических схем процессов обогащения и переработки окисленных руд требуется знание основных термодинамических свойств данных минералов.

Как природный минерал гидроксихлорид цинка симонколлеит  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$  был открыт и описан сравнительно недавно [1]. Как показывают эксперименты, проведенные в работе [2], симонколлеит способен конкурентно образовываться наряду с карбонатными минералами цинка, в первую очередь гидроцинкитом, при условии наличия в окружающей среде, помимо карбонат-ионов, еще и хлорид-ионов.

Симонколлеит является одним из продуктов атмосферной коррозии цинка, цинковых сплавов и цинкодержащих покрытий, особенно в среде морской воды или промышленных вод с заметным содержанием хлорид-ионов [3-12], при этом в некоторых условиях он может выступать как ингибитор коррозии, являясь дополнительной защитой для стали, покрытой цинком [13-17].

Гидроксихлорид цинка  $Zn_5(OH)_8Cl_2$  рассматривается как прекурсор и один из промежуточных продуктов при синтезе наноразмерных форм оксида цинка  $ZnO$ , обладающих в том числе и фотокатализической активностью [18-32]. При этом сам оксихлорид цинка также проявляет фотоэлектрические свойства [33]. В силу особенностей своего кристаллического строения гидроксихлорид цинка имеет также ряд других различных применений: как основа для катализаторов [34,35], в реакциях интеркаляции [36, 37], адсорбции [38, 39] и т.д.

### Методика

Кристаллография синтетических аналогов симонколлеита описана в работах [40, 41]. В кристаллографическом плане, как и силикат цинка виллемит  $Zn_2SiO_4$  [42], относится к тригональной сингонии с точечной группой симметрии  $R\bar{3}m$  [43]. Параметры элементарной ячейки в гексагональных осях  $a = 6,3412 \text{ \AA}$ ,  $c = 23,646 \text{ \AA}$ ; число формулярных единиц в ячейке  $Z = 3$ .

Кристаллографические позиции атомного набора симонколлеита, приведенные в работе [43], были использованы нами при расчете полной элементарной ячейки симонколлеита с помощью программы расчета динамики кристаллической решетки LADY [44]. Так как в данном атомном

наборе не были описаны позиции водородных атомов молекул кристаллогидратной воды, их положения были предварительно определены в программе LADY и затем оптимизированы с помощью пакета программ МОРАС методом PM5 [45].

В первом приближении положения атомов водорода соответствовали наиболее вероятным позициям в кристаллической решетке с учетом взаимодействия водородных связей. Для этих точек определены ориентировочные значения внутренних координат атомов водорода. Исходный набор положений атомов водорода для оптимизации с помощью квантово-химического расчета состоял из 78 атомов, входящих в элементарную ячейку симонколлеита в декартовых координатах, из которых для варьирования были доступны только предварительно заданные координаты атомов водорода. Таким образом, при нахождении минимума энергии образования рассчитываемой системы оптимизации подвергались только положения атомов водорода. Оптимизированные декартовы координаты атомов водорода были переведены в кристаллографические координаты, с которыми проводились дальнейшие вычисления в программах LADY и МОРАС.

Найденные атомные позиции для атомов водорода в молекулах воды в элементарной ячейке симонколлеита составляют: Н (0.1602, 0.0193, 0.5002) и Н (-0.1132, -0.1721, 0.5009). Пространственное расположение атомов в элементарной ячейке симонколлеита показано на рисунке 1.

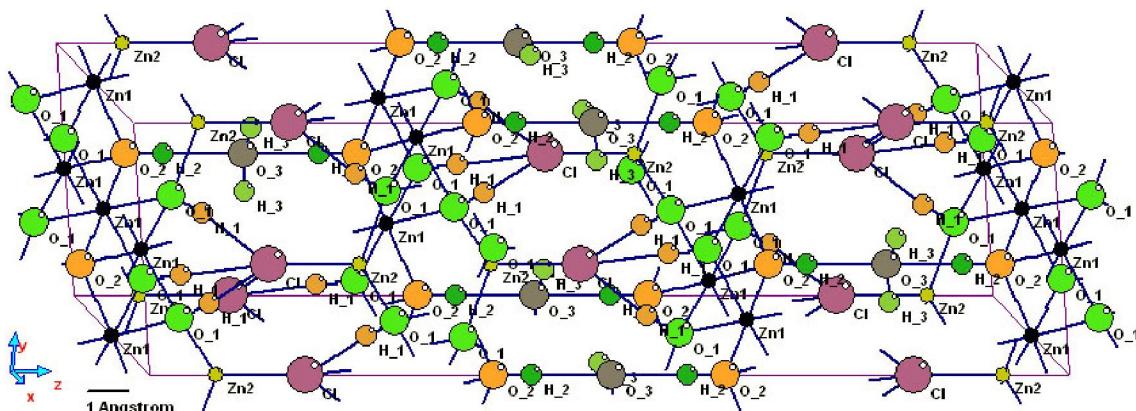


Рисунок 1 – Элементарная ячейка симонколлеита с рассчитанными положениями водородных атомов молекул воды

Колебательные состояния в кристаллической структуре симонколлеита вычислялись в программе LADY с помощью метода межатомных потенциалов по модели центрального силового поля, которая основана на предположении о том, что силы, удерживающие атомы в равновесных положениях, зависят только от расстояний между атомами и действуют вдоль прямой, соединяющей пары атомов. Таким образом, в этой модели рассматриваются только попарные атомные взаимодействия, потенциальная энергия при этом выражается с помощью какой-либо аналитической функции от межатомного расстояния.

## Результаты и обсуждение

В кристаллической структуре симонколлеита были выделены и описаны все возможные парные сочетания атомов. Параметры  $a$  и  $b$  межатомного потенциала вида  $u(r)=ae^{-r/b}$  задавались отдельно для каждого типа взаимодействия атомов. Для некоторых комбинаций атомов (например, для пар О–Н в гидроксильных группах и Н···О в водородных связях) применялось дополнительное разграничение взаимодействий по расстояниям между атомами для более точного их описания параметрами межатомного потенциала.

Колебательные спектры симонколлеита, рассчитанные с применением программы LADY, приведены в таблице 1 в сравнении с известными экспериментальными данными [46–57].

Набор линий в области 3000–4000  $\text{cm}^{-1}$  соответствует валентным колебаниям OH-групп, линии в интервале 1200–2000  $\text{cm}^{-1}$  отражают деформационные колебания свободных молекул воды. Линии при 911 и 1062  $\text{cm}^{-1}$  в ИК-спектре и линии при 912, 1028, и 1091  $\text{cm}^{-1}$  в спектре КР соответствуют деформационным колебаниям гидроксильных групп. В области 530–590  $\text{cm}^{-1}$  находятся линии валентных колебаний связей Zn–O. Линия при 459  $\text{cm}^{-1}$  в ИК-спектре и линия при 469  $\text{cm}^{-1}$  в спектре

Таблица 1 – Расчетные и экспериментальные колебательные спектры симоноколлеита

ИК-спектр												Спектр КР						
Тип линии	$\nu_{\text{расч}}, \text{см}^{-1}$	$dP/dQ, e$	$\nu_{\text{эксп}}, [46]$	$\nu_{\text{эксп}}, [47]$	$\nu_{\text{эксп}}, [48]$	$\nu_{\text{эксп}}, [49]$	$\nu_{\text{эксп}}, [50]$	$\nu_{\text{эксп}}, [51]$	$\nu_{\text{эксп}}, [52]$	$\nu_{\text{эксп}}, [53]$	$\nu_{\text{эксп}}, [54]$	Тип линии	$\nu_{\text{расч}}, \text{см}^{-1}$	$dP/dQ, e$	$\nu_{\text{эксп}}, [55]$	$\nu_{\text{эксп}}, [56]$	$\nu_{\text{эксп}}, [57]$	
												$A_{2g}$	39.3	0.006				
$E_u(2)$	107.8	0.105										$E_g(2)$	94.7	0.062				
$E_u(2)$	119.4	0.133										$E_g(2)$	115.0	0.014				
$A_{2u}$	125.2	0.008										$A_{2g}$	129.5	0.012				
$E_u(2)$	126.1	0.008																
$A_{2u}$	133.2	0.015										$A_{2g}$	139.9	0.026				
$A_{2u}$	143.6	0.077										$A_{2g}$	144.4	0.019				
$E_u(2)$	157.7	0.014																
$A_{2u}$	163.9	0.004										$A_{2g}$	160.6	0.048				
$A_{2u}$	196.1	0.010										$A_{2g}$	188.6	0.056				
$A_{2u}$	217.4	0.012										$A_{2g}$	213.6	0.028	210	212		
$A_{2u}$	221.0	0.012																
												$E_g(2)$	238.3	0.064				
$A_{2u}$	247.6	0.007										$A_{2g}$	256.8	0.206	260	255	256	
$A_{2u}$	261.4	0.006																
												$E_g(2)$	266.1	0.170	267			
$A_{2u}$	284.8	0.011		280								$A_{2g}$	274.7	0.673				
$A_{2u}$	307.1	0.166																
$E_u(2)$	362.0	0.023										$E_g(2)$	354.9	0.086				
$E_u(2)$	388.3	0.020		370								384	$E_g(2)$	400.4	0.150	390	393	394
$E_u(2)$	414.5	0.037																
$A_{2u}$	417.1	0.021										$A_{2g}$	411.5	0.026			399	
$E_u(2)$	429.6	0.021										427	$E_g(2)$	422.8	0.208			
$A_{2u}$	459.2	0.017		460			449	460				$A_{2g}$	448.4	0.022				
$E_u(2)$	466.9	0.639		470								468						
$A_{2u}$	479.2	0.025										$A_{2g}$	468.8	0.070	467		472	
$E_u(2)$	528.1	0.089										$E_g(2)$	530.4	1.558				
$E_u(2)$	539.3	0.252										529	$E_g(2)$	543.9	0.090	543		543
$E_u(2)$	559.5	0.577										$E_g(2)$	563.5	0.681				
$E_u(2)$	572.0	0.290										570	569	579	$E_g(2)$	588.1	1.281	
$A_{2u}$	594.0	0.069																
$E_u(2)$	596.5	1.273																
$A_{2u}$	620.7	0.496																
$E_u(2)$	673.7	2.649										$E_g(2)$	669.6	2.569				
$E_u(2)$	768.0	0.166	715	754	720		723	728	710	723	717	$E_g(2)$	771.6	0.670	730	730	737	
$E_u(2)$	910.7	0.380	895	918	905		904	908	905	913	906	$E_g(2)$	912.4	0.459	910	910	910	
												$E_g(2)$	1028.0	5.821	1030		1030	
$A_{2u}$	1062.1	0.325	1035	1045	1040							1042	1040	$A_{2g}$	1091.2	0.914	1065	
$A_{2u}$	1204.7	0.651										1202						
						1628	1651	1654				1607						
$E_u(2)$	3341.1	0.912										$E_g(2)$	3212.3	9.162	3450	3455	2969	
$E_u(2)$	3403.0	1.756	3480	3450		3481	3451	3385	3450			3455	$E_g(2)$	3413.5	32.48	3480	3486	3034
$E_u(2)$	3461.8	0.835	3520	3492	3490		3565		3490			3495	$E_g(2)$	3635.4	22.38	3580		

КР соответствуют валентным колебаниям связей Zn–Cl. В области 380-430  $\text{см}^{-1}$  располагаются деформационные колебания валентных углов O–Zn–O и Zn–O–Zn. Линии в диапазоне 200-300  $\text{см}^{-1}$  скорее всего относятся к деформационным колебаниям O–Zn–Cl. Колебания в области ниже 200  $\text{см}^{-1}$  соответствуют модам кристаллической решетки.

После расчета колебательных состояний минерала произведены вычисления фононных состояний в кристаллической решетке симонколлеита и его термодинамических функций в программе LADY. Термодинамические функции минерала также были вычислены с использованием квантово-химического расчета полуэмпирическим методом PM5. Атомный набор для квантово-химического расчета представлял собой кластер размером 1x1x2 элементарной ячейки, в который входило 156 атомов. В таблице 2 приведены полученные значения термодинамических функций симонколлеита в интервале 10-300 К.

Таблица 2 – Расчетные термодинамические функции симонколлеита

<i>T, K</i>	Расчет LADY		Расчет PM5	
	<i>C<sub>p</sub>, Дж/моль·К</i>	<i>S°<sub>T</sub>, Дж/моль·К</i>	<i>C<sub>p</sub>, Дж/моль·К</i>	<i>H°<sub>T</sub>–H°<sub>0</sub>, Дж/моль</i>
10	0.33	0.09	15.53	99.9
30	16.00	4.66	49.43	721.1
50	54.96	21.62	91.77	2134.8
70	92.40	46.23	130.39	4364.2
90	124.76	73.43	164.86	7322.8
110	154.56	101.38	195.90	10935.9
130	182.80	129.52	223.69	15137.1
150	209.36	157.55	248.41	19862.9
170	233.96	185.28	270.33	25054.7
190	256.49	212.56	289.85	30660.2
210	276.98	239.25	307.35	36635.2
230	295.58	265.30	323.19	42943.1
250	312.50	290.65	337.65	49553.6
270	327.90	315.29	350.98	56441.6
290	341.98	339.23	363.32	63586.1
<b>298.15</b>	<b>347.48</b>	<b>348.74</b>	<b>368.01</b>	<b>66511.5</b>

Как видно из приведенных в таблице 2 данных, расчеты двумя независимыми методами удовлетворительно согласуются между собой, и, с учетом результатов аналогичных расчетов, выполненных для всех предыдущих природных минералов цинка, полученные данные в первом приближении можно использовать при моделировании реакций с участием симонколлеита.

*Работа выполнена в рамках гранта 0615/ГФ-2 «Исследование фундаментальных термодинамических и термохимических параметров кислородных природных соединений цветных металлов» Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан.*

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Schmetzer K., Schnorrer-Köhler G., Medenbach O. Wülfingite,  $\varepsilon$ -Zn(OH)<sub>2</sub>, and simonkolleite, Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, two new minerals from Richeldorf, Hesse, F.R.G. // Neues Jahrb. Mineral., Monatsh. – 1985. – Vol. 1985. – P. 145-154.
- 2 Bucca M., Dietzel M., Tang J., Leis A., Köhler S.J. Nucleation and crystallization of otavite, witherite, calcite, strontianite, hydrozincite, and hydrocerussite by CO<sub>2</sub> membrane diffusion technique // Chem. Geol. – 2009. – Vol. 266. – P. 143-156.
- 3 Qiu P., Leygraf C., Odnevall Wallinder I. Evolution of corrosion products and metal release from Galvalume coatings on steel during short and long-term atmospheric exposures // Mater. Chem. Phys. – 2012. – Vol. 133. – P. 419-428.
- 4 Alvarez-Pampliega A., Taryba M.G., Van den Bergh K., De Strycker J., Lamaka S.V., Terryn H. Study of local Na<sup>+</sup> and Cl<sup>-</sup> distributions during the cut-edge corrosion of aluminum rich metal-coated steel by scanning vibrating electrode and micro-potentiometric techniques // Electrochim. Acta. – 2013. – Vol. 102. – P. 319-327.
- 5 Rosalbino F., Angelini E., Macciò D., Saccone A., Delfino S. Application of EIS to assess the effect of rare earths small addition on the corrosion behaviour of Zn-5% Al (Galfan) alloy in neutral aerated sodium chloride solution // Electrochim. Acta. – 2009. – Vol. 54. – P. 1204-1209.

- 6 Asgari H., Toroghinejad M.R., Golozar M.A. Effect of coating thickness on modifying the texture and corrosion performance of hot-dip galvanized coatings // *Curr. Appl. Phys.* – 2009. – Vol. 9. – P. 59-66.
- 7 Mouanga M., Berçot P., Rauch J.Y. Comparison of corrosion behaviour of zinc in NaCl and in NaOH solutions. Part I: Corrosion layer characterization // *Corros. Sci.* – 2010. – Vol. 52. – P. 3984-3992.
- 8 Persson D., Thierry D., LeBozec N. Corrosion product formation on Zn55Al coated steel upon exposure in a marine atmosphere // *Corros. Sci.* – 2011. – Vol. 53. – P. 720-726.
- 9 LeBozec N., Thierry D., Rohwerder M., Persson D., Luckeneder G., Luxem L. Effect of carbon dioxide on the atmospheric corrosion of Zn–Mg–Al coated steel // *Corros. Sci.* – 2013. – Vol. 74. – P. 379-386.
- 10 Perez A., Billard A., Rébéré C., Berziou C., Touzain S., Creus J. Influence of metallurgical states on the corrosion behaviour of Al-Zn PVD coatings in saline solution // *Corros. Sci.* – 2013. – Vol. 74. – P. 240-249.
- 11 Vu T.N., Volovitch P., Ogle K. The effect of pH on the selective dissolution of Zn and Al from Zn-Al coatings on steel // *Corros. Sci.* – 2013. – Vol. 67. – P. 42-49.
- 12 Zhang X., Leygraf C., Odnevall Wallinder I. Atmospheric corrosion of Galfan coatings on steel in chloride-rich environments // *Corros. Sci.* – 2013. – Vol. 73. – P. 62-71.
- 13 Thomas S., Birbilis N., Venkatraman M.S., Cole I.S. Self-repairing oxides to protect zinc: Review, discussion and prospects // *Corros. Sci.* – 2013. – Vol. 69. – P. 11-22.
- 14 Yoo J.D., Volovitch P., Abdel Aal A., Allely C., Ogle K. The effect of an artificially synthesized simonkolleite layer on the corrosion of electrogalvanized steel // *Corros. Sci.* – 2013. – Vol. 70. – P. 1-10.
- 15 Schuerz S., Fleischanderl M., Luckeneder G.H., Preis K., Haunschmid T., Mori G., Kneissl A.C. Corrosion behaviour of Zn-Al-Mg coated steel sheet in sodium chloride-containing environment // *Corros. Sci.* – 2009. – Vol. 51. – P. 2355-2363.
- 16 Volovitch P., Allely C., Ogle K. Understanding corrosion via corrosion product characterization: I. Case study of the role of Mg alloying in Zn–Mg coating on steel // *Corros. Sci.* – 2009. – Vol. 51. – P. 1251-1262.
- 17 Veleva L., Acosta M., Meraz E. Atmospheric corrosion of zinc induced by runoff // *Corros. Sci.* – 2009. – Vol. 51. – P. 2055-2062.
- 18 Fu L.-H., Dong Y.-Y., Ma M.-G., Li S.-M., Sun S.-L., Sun R.-C. Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O sheets formed using cellulose as matrix via microwave-assisted method and its transformation to ZnO // *Mater. Lett.* – 2013. – Vol. 92. – P. 136-138.
- 19 Qiu J., Guo M., Wang X. Electrodeposition of hierarchical ZnO nanorod-nanosheet structures and their applications in dye-sensitized solar cells // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2011. – Vol. 25. – P. 205-212.
- 20 Jamali-Sheini F. Chemical solution deposition of ZnO nanostructure films: Morphology and substrate angle dependency // *Ceram. Int.* – 2012. – Vol. 38. – P. 3649-3657.
- 21 Kim H., Moon J.Y., Lee H.S. Effect of ZnCl<sub>2</sub> concentration on the growth of ZnO by electrochemical deposition // *Curr. Appl. Phys.* – 2012. – Vol. 12. – P. S35-S38.
- 22 Xu F., Dai M., Lu Y., Sun L. Hierarchical ZnO nanowire-nanosheet architectures for high power conversion efficiency in dye-sensitized solar cells // *J. Phys. Chem. C.* – 2010. – Vol. 114. – P. 2776-2782.
- 23 Chen H., Li W., Liu H., Zhu L. CdS quantum dots sensitized single- and multi-layer porous ZnO nanosheets for quantum dots-sensitized solar cells // *Electrochim. Commun.* – 2011. – Vol. 13. – P. 331-334.
- 24 Chen H., Zhu L., Wang M., Liu H., Li W. Wire-shaped quantum dots-sensitized solar cells based on nanosheets and nanowires // *Nanotechnology.* – 2011. – Vol. 22. – P. 475402.
- 25 Chen L., Tran T.T., Huang C., Li J., Yuan L., Cai Q. Synthesis and photocatalytic application of Au/Ag nanoparticle-sensitized ZnO films // *Appl. Surf. Sci.* – 2013. – Vol. 273. – P. 82-88.
- 26 Pal P.P., Manam J. Structural and photoluminescence studies of Eu<sup>3+</sup> doped zinc oxide nanorods prepared by precipitation method // *J. Rare Earths.* – 2013. – Vol. 31, N 1. – P. 37-43.
- 27 Rayón E., Cembrero J., Marí B. Electrochromic switching of electrodeposited ZnO+Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub> films // *Mater. Lett.* – 2011. – Vol. 65. – P. 3424-3426.
- 28 Zhang W.X., Yanagisawa K. Hydrothermal synthesis of zinc hydroxide chloride sheets and their conversion to ZnO // *Chem. Mater.* – 2007. – Vol. 19. – P. 2329-2334.
- 29 Liu B., Yu S.-H., Zhang F., Li L.J., Zhang Q., Ren L., Jiang K. Ring-like nanosheets standing on spindle-like rods: unusual ZnO superstructures synthesized from a flakelike precursor Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – Vol. 108. – P. 4338-4341.
- 30 Chen H., Zhu L., Liu H., Li W. Effects of preparing conditions on the nanostructures electrodeposited from the Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> electrolyte containing KCl // *Thin Solid Films.* – 2013. – Vol. 534. – P. 205-213.
- 31 Yamashita S., Watanabe H., Shirai T., Fuji M., Takahashi M. Liquid phase synthesis of ZnO microrods highly oriented on the hexagonal ZnO sheets // *Adv. Powder Technol.* – 2011. – Vol. 22. – P. 271-276.
- 32 Kozawa T., Onda A., Yanagisawa K., Kishi A., Masuda Y. Effect of water vapor on the thermal decomposition process of zinc hydroxide chloride and crystal growth of zinc oxide // *J. Solid State Chem.* – 2011. – Vol. 184. – P. 589-596.
- 33 Chen H., Zhu L., Liu H., Li W. Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O-based quantum dots-sensitized solar cells: A common corrosion product enhances the performance of photoelectrochemical cells // *Electrochim. Acta.* – 2013. – Vol. 105. – P. 289-298.
- 34 Machado G.S., Wypych F., Nakagaki S. Anionic iron(III) porphyrins immobilized on zinc hydroxide chloride as catalysts for heterogeneous oxidation reactions // *Appl. Catal., A.* – 2012. – Vol. 413-414. – P. 94-102.
- 35 Machado G.S., Arizaga G.G.C., Wypych F., Nakagaki S. Immobilization of anionic metalloporphyrins on zinc hydroxide nitrate and study of an unusual catalytic activity // *J. Catal.* – 2010. – Vol. 274. – P. 130-141.
- 36 Marangoni R., Mikowski A., Wypych F. Effect of adsorbed/intercalated anionic dyes into the mechanical properties of PVA: Layered zinc hydroxide nitrate nanocomposites // *J. Colloid Interface Sci.* – 2010. – Vol. 351. – P. 384-391.
- 37 Arizaga G.G.C. Intercalation studies of zinc hydroxide chloride: Ammonia and amino acids // *J. Solid State Chem.* – 2012. – Vol. 185. – P. 150-155.

- 38 Mabayoje O., Seredykh M., Bandosz T.J. Reactive adsorption of hydrogen sulfide on visible light photoactive zinc (hydr)oxide/graphite oxide and zinc (hydr)oxychloride/graphite oxide composites // Appl. Catal., B. – 2013. – Vol. 132-133. – P. 321-331.
- 39 Hongo T., Iemura T., Satokawa S., Yamazaki A. Chromate adsorption and pH buffering capacity of zinc hydroxy salts // Appl. Clay Sci. – 2010. – Vol. 48. – P. 455-459.
- 40 Nowacki W., Silverman J.N. Die Kristallstruktur von Zinkhydroxychlorid. II.  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot 1H_2O$  // Z. Krystallogr. – 1961. – Vol. 115. – P. 21-51.
- 41 Allman R. Verfeinerung der Struktur des Zinkhydroxidchlorids. II.  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot 1H_2O$  // Z. Krystallogr. – 1968. – Vol. 126. – P. 417-426.
- 42 Bekturjanov N.S., Bissengaliyeva M.R., Gogol D.B. Calculation of vibrational spectra and thermodynamic functions of a natural zinc silicate – willemite // Eurasian Chem.-Technol. J. – 2013. – Vol. 15, N 3. – P. 227-232.
- 43 Hawthorne F.C., Sokolova E.V. Simonkolleite,  $Zn_5(OH)_8Cl_2(H_2O)$ , a decorated interrupted-sheet structure of the form  $[M\phi_2]_4$  // Canadian Mineral. – 2002. – Vol. 40. – P. 939-946.
- 44 Smirnov M.B., Kazimirov V.Yu. LADY: Software for lattice dynamics simulations. Preprint JINR E14-2001-159. Dubna, Russia: Communication of the Joint Institute for Nuclear Research, 2001. – 34 p.
- 45 <http://www.openmopac.net>.
- 46 Srivastava O.K., Secco E.A. Studies on metal hydroxy compounds. II. Infrared spectra of zinc derivatives  $\alpha$ -Zn(OH)<sub>2</sub>,  $\beta$ -ZnOHCl, ZnOHF,  $Zn_5(OH)_8Cl_2$ , and  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$  // Can. J. Chem. – 1967. – Vol. 45. – P. 585-588.
- 47 Persson D., Mikhailov A., Thierry D. In situ studies of the corrosion during drying of confined zinc surfaces // Mater. Corros. – 2007. – Vol. 58. – P. 452-462.
- 48 Prosek T., Nazarov A., Bexell U., Thierry D., Serak J. Corrosion mechanism of model zinc-magnesium alloys in atmospheric conditions // Corros. Sci. – 2008. – Vol. 50. – P. 2216-2231.
- 49 Srikanth C.K., Jeevanandam P. Effect of anion on the homogeneous precipitation of precursors and their thermal decomposition to zinc oxide // J. Alloys Compd. – 2009. – Vol. 486. – P. 677-684.
- 50 Tanaka H., Fujioka A. Influence of thermal treatment on the structure and adsorption properties of layered zinc hydroxychloride // Mater. Res. Bull. – 2010. – Vol. 45. – P. 46-51.
- 51 Mahmoudian M.R., Basirun W.J., Alias Y., Ebadi M. Facile fabrication of Zn/Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O flower-like nanostructure on the surface of Zn coated with poly(N-methyl pyrrole) // Appl. Surf. Sci. – 2011. – Vol. 257. – P. 10539-10544.
- 52 Autengruber R., Luckeneder G., Hassel A.W. Corrosion of press-hardened galvanized steel // Corros. Sci. – 2012. – Vol. 63. – P. 12-19.
- 53 Diler E., Rioual S., Lescop B., Thierry D., Rouvellou B. Chemistry of corrosion products of Zn and MgZn pure phases under atmospheric conditions // Corros. Sci. – 2012. – Vol. 65. – P. 178-186.
- 54 Sithole J., Ngom B.D., Khamlich S., Manikanadan E., Manyala N., Saboungi M.L., Knoesssen D., Nemutudi R., Maaza M. Simonkolleite nano-platelets: Synthesis and temperature effect on hydrogen gas sensing properties // Appl. Surf. Sci. – 2012. – Vol. 258. – P. 7839-7843.
- 55 Bernard M.C., Hugot-Le Goff A., Massinon D., Phillips N. Underpaint corrosion of zinc-coated steel sheet studied by in situ Raman spectroscopy // Corros. Sci. – 1993. – Vol. 35. – P. 1339-1349.
- 56 Marchebois H., Joiret S., Savall C., Bernard J., Touzain S. Characterization of zinc-rich powder coatings by EIS and Raman spectroscopy // Surf. Coat. Tech. – 2002. – Vol. 157. – P. 151-161.
- 57 Azmat N.S., Ralston K.D., Muddle B.C., Cole I.S. Corrosion of Zn under acidified marine droplets // Corros. Sci. – 2011. – Vol. 53. – P. 1604-1615.

## REFERENCES

- 1 Schmetzer K., Schnorrer-Köhler G., Medenbach O. *Neues Jahrb. Mineral., Monatsh.*, **1985**, 1985, 145-154.
- 2 Bucca M., Dietzel M., Tang J., Leis A., Köhler S.J. *Chem. Geol.*, **2009**, 266, 143-156.
- 3 Qiu P., Leygraf C., Odnevall Wallinder I. *Mater. Chem. Phys.*, **2012**, 133, 419-428.
- 4 Alvarez-Pampliega A., Taryba M.G., Van den Bergh K., De Strycker J., Lamaka S.V., Terryn H. *Electrochim. Acta*, **2013**, 102, 319-327.
- 5 Rosalbino F., Angelini E., Macciò D., Saccone A., Delfino S. *Electrochim. Acta*, **2009**, 54, 1204-1209.
- 6 Asgari H., Toroghinejad M.R., Golozar M.A. *Curr. Appl. Phys.*, **2009**, 9, 59-66.
- 7 Mouanga M., Berçot P., Rauch J.Y. *Corros. Sci.*, **2010**, 52, 3984-3992.
- 8 Persson D., Thierry D., LeBozec N. *Corros. Sci.*, **2011**, 53, 720-726.
- 9 LeBozec N., Thierry D., Rohwerder M., Persson D., Luckeneder G., Luxem L. *Corros. Sci.*, **2013**, 74, 379-386.
- 10 Perez A., Billard A., Rébéré C., Berziou C., Touzain S., Creus J. *Corros. Sci.*, **2013**, 74, 240-249.
- 11 Vu T.N., Volovitch P., Ogle K. *Corros. Sci.*, **2013**, 67, 42-49.
- 12 Zhang X., Leygraf C., Odnevall Wallinder I. *Corros. Sci.*, **2013**, 73, 62-71.
- 13 Thomas S., Birbilis N., Venkatraman M.S., Cole I.S. *Corros. Sci.*, **2013**, 69, 11-22.
- 14 Yoo J.D., Volovitch P., Abdel Aal A., Allely C., Ogle K. *Corros. Sci.*, **2013**, 70, 1-10.
- 15 Schuerz S., Fleischanderl M., Luckeneder G.H., Preis K., Haunschmid T., Mori G., Kneissl A.C. *Corros. Sci.*, **2009**, 51, 2355-2363.
- 16 Volovitch P., Allely C., Ogle K. *Corros. Sci.*, **2009**, 51, 1251-1262.
- 17 Veleva L., Acosta M., Meraz E. *Corros. Sci.*, **2009**, 51, 2055-2062.
- 18 Fu L.-H., Dong Y.-Y., Ma M.-G., Li S.-M., Sun S.-L., Sun R.-C. *Mater. Lett.*, **2013**, 92, 136-138.
- 19 Qiu J., Guo M., Wang X. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2011**, 25, 205-212.

- 20 Jamali-Sheini F. *Ceram. Int.*, **2012**, *38*, 3649-3657.  
 21 Kim H., Moon J.Y., Lee H.S. *Curr. Appl. Phys.*, **2012**, *12*, S35-S38.  
 22 Xu F., Dai M., Lu Y., Sun L. *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114*, 2776-2782.  
 23 Chen H., Li W., Liu H., Zhu L. *Electrochem. Commun.*, **2011**, *13*, 331-334.  
 24 Chen H., Zhu L., Wang M., Liu H., Li W. *Nanotechnology*, **2011**, *22*, 475402.  
 25 Chen L., Tran T.T., Huang C., Li J., Yuan L., Cai Q. *Appl. Surf. Sci.*, **2013**, *273*, 82-88.  
 26 Pal P.P., Manam J. *J. Rare Earths*, **2013**, *31* (1), 37-43.  
 27 Rayón E., Cembrero J., Marí B. *Mater. Lett.*, **2011**, *65*, 3424-3426.  
 28 Zhang W.X., Yanagisawa K. *Chem. Mater.*, **2007**, *19*, 2329-2334.  
 29 Liu B., Yu S.-H., Zhang F., Li L.J., Zhang Q., Ren L., Jiang K. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 4338-4341.  
 30 Chen H., Zhu L., Liu H., Li W. *Thin Solid Films*, **2013**, *534*, 205-213.  
 31 Yamashita S., Watanabe H., Shirai T., Fuji M., Takahashi M. *Adv. Powder Technol.*, **2011**, *22*, 271-276.  
 32 Kozawa T., Onda A., Yanagisawa K., Kishi A., Masuda Y. *J. Solid State Chem.*, **2011**, *184*, 589-596.  
 33 Chen H., Zhu L., Liu H., Li W. *Electrochim. Acta*, **2013**, *105*, 289-298.  
 34 Machado G.S., Wypych F., Nakagaki S. *Appl. Catal., A*, **2012**, *413-414*, 94-102.  
 35 Machado G.S., Arizaga G.G.C., Wypych F., Nakagaki S. *J. Catal.*, **2010**, *274*, 130-141.  
 36 Marangoni R., Mikowski A., Wypych F. *J. Colloid Interface Sci.*, **2010**, *351*, 384-391.  
 37 Arizaga G.G.C. *J. Solid State Chem.*, **2012**, *185*, 150-155.  
 38 Mabayoje O., Seredysh M., Bandosz T.J. *Appl. Catal., B*, **2013**, *132-133*, 321-331.  
 39 Hongo T., Iemura T., Satokawa S., Yamazaki A. *Appl. Clay Sci.*, **2010**, *48*, 455-459.  
 40 Nowacki W., Silverman J.N. *Z. Krystallogr.*, **1961**, *115*, 21-51.  
 41 Allman R. *Z. Krystallogr.*, **1968**, *126*, 417-426.  
 42 Bekturghanov N.S., Bissengaliyeva M.R., Gogol D.B. *Eurasian Chem.-Technol. J.*, **2013**, *15* (3), 227-232.  
 43 Hawthorne F.C., Sokolova E.V. *Canadian Mineral.*, **2002**, *40*, 939-946.  
 44 Smirnov M.B., Kazimirov V.Yu. *LADY: Software for lattice dynamics simulations*. Preprint JINR E14-2001-159. **2001**, Dubna, Russia: Communication of the Joint Institute for Nuclear Research.  
 45 <http://www.openmopac.net>.  
 46 Srivastava O.K., Secco E.A. *Can. J. Chem.*, **1967**, *45*, 585-588.  
 47 Persson D., Mikhailov A., Thierry D. *Mater. Corros.*, **2007**, *58*, 452-462.  
 48 Prosek T., Nazarov A., Bexell U., Thierry D., Serak J. *Corros. Sci.*, **2008**, *50*, 2216-2231.  
 49 Srikanth C.K., Jeevanandam P. *J. Alloys Compd.*, **2009**, *486*, 677-684.  
 50 Tanaka H., Fujioka A. *Mater. Res. Bull.*, **2010**, *45*, 46-51.  
 51 Mahmoudian M.R., Basirun W.J., Alias Y., Ebadi M. *Appl. Surf. Sci.*, **2011**, *257*, 10539-10544.  
 52 Autengruber R., Luckeneder G., Hassel A.W. *Corros. Sci.*, **2012**, *63*, 12-19.  
 53 Diler E., Rioual S., Lescop B., Thierry D., Rouvellou B. *Corros. Sci.*, **2012**, *65*, 178-186.  
 54 Sithole J., Ngom B.D., Khamlich S., Manikanadan E., Manyala N., Saboungi M.L., Knoessen D., Nemutudi R., Maaza M. *Appl. Surf. Sci.*, **2012**, *258*, 7839-7843.  
 55 Bernard M.C., Hugot-Le Goff A., Massinon D., Phillips N. *Corros. Sci.*, **1993**, *35*, 1339-1349.  
 56 Marchebois H., Joiret S., Savall C., Bernard J., Touzain S. *Surf. Coat. Tech.*, **2002**, *157*, 151-161.  
 57 Azmat N.S., Ralston K.D., Muddle B.C., Cole I.S. *Corros. Sci.*, **2011**, *53*, 1604-1615.

## Резюме

Н. С. Бектурганов<sup>1</sup>, М. Р. Бисенгалиева<sup>2</sup>, Д. Б. Гоголь<sup>2</sup>

<sup>1</sup>«Парасат» Ұлттық ғылыми-технологиялық холдингі, Астана, Қазақстан,  
<sup>2</sup>Жер койнауын кешенді игеру проблемалары институты, Қарағанды, Қазақстан

## СИМОНКОЛЛЕИТТИҢ ТЕРБЕЛМЕЛІ КҮЙЛЕРІНІҢ ЕСЕБІ ЖӘНЕ ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ ФУНКЦИЯЛАРЫ

Макалада мырыштың табиғи гидроксихлориді – Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O симонколлеиттің термодинамикалық функцияларының кванттық химия және кристалдық тор динамикасы әдісімен есептелген есептерінің нәтижелері көтірілген. Минералдың кристалдық құрылымындағы сутегі атомдарының орналасу жайы LADY бағдарламасының көмегімен анықталды, ары қарай тербелмелі күйлердің есебі мен теориялық спектрлерді модельдеуі жүргізілді. Минералдың термодинамикалық функциялары (жылу сыйымдылық пен энтропия) фонондық спектр есебінен кейін атомдар арасындағы потенциал әдісі бойынша LADY бағдарламасында, сонымен қатар PM5 жартылай эмпирикалық әдісімен (жылу сыйымдылық пен энталпия өзгерісі) МОРАС бағдарламалар жинақталымы көмегімен есептелді.

**Тірек сөздер:** кристалдық құрылым, тербелмелі спектрлер, термодинамикалық қасиеттер, кванттық химиялық есеп, мырыштың гидроксихлориді, симонколлеит.

## **Summary**

*N. S. Bekturbanov<sup>1</sup>, M. R. Bissengaliyeva<sup>2</sup>, D. B. Gogol<sup>2</sup>*

(<sup>1</sup>National scientific-technological holding «Parasat», Astana, Kazakhstan,

<sup>2</sup>Institute of problems of complex development of mineral resources, Karaganda, Kazakhstan)

### **CALCULATION OF VIBRATIONAL STATES AND THERMODYNAMIC FUNCTIONS OF SIMONKOLLEITE**

In the article the results of calculations of the thermodynamic functions of natural zinc hydroxychloride simonkolleite  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$  by methods of quantum chemistry and crystal lattice dynamics theory are presented. The positions of hydrogen atoms in crystal structure of the mineral were determined with using of LADY program; after that the calculation of vibrational states and theoretical spectra modelling was carried out. After phonon spectrum calculation the thermodynamic functions of the mineral (heat capacity and entropy) were calculated with LADY program by inter-atomic potentials method and also with using of MOPAC package by semi-empirical method PM5 (heat capacity and enthalpy change).

**Keywords:** crystal structure, vibrational spectra, thermodynamic properties, quantum-chemical calculation, zinc hydroxychloride, simonkolleite.

*Поступила 05.06.2014г.*