

ISSN 0044-4537

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
LXIII
ВЫПУСК
4



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
1989

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ЖУРНАЛ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Основан в январе 1930 года

Выходит 12 раз в год

Том LXIII

Апрель 1989

Вып. 4

Москва

«Наука»

УДК 539.194

**СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СВОЙСТВА
ЗАРЯДОВЫХ КОМПЛЕКСОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ВВЕДЕНИИ
ПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ ИОНОВ В ИНЕРТНЫХ ГАЗАХ**

Потанов С. Г., Суханов Л. П., Гуцев Г. Л.

Методом Хартри – Фока – Рутана рассчитаны потенциальные поверхности взаимодействия протона с n атомами He ($n=1\div 6$) и атомами Ar ($n=1\div 3$). Показано, что в плотных средах инертных газов протон образует при $n\geq 3$ координационные соединения типа $(R_2H^+) \cdot (n-2)R$, состоящие из линейного молекулярного иона R_2H^+ (с энергией связи атома R не менее 0,3 эВ) и слабо связанных с ним поляризационными силами атомов R, расположенных во внешней координационной сфере. На основе результатов хартри-фокэвских расчетов колебательных спектров и расчетов дискретно-вариационным X_α -методом электронных спектров обсуждены возможности оптической регистрации ионов RH^+ , R_2H^+ в плотных инертных средах.

Введение положительных ионов в плотные среды (газообразные, жидкие, твердые) инертных газов приводит к образованию сложных комплексов, состоящих из иона и взаимодействующей с ним окружающей области среды. Исследования этих комплексов, начатые с конца 50-х годов, были направлены в основном на расшифровку их структуры [1–7]. Наиболее доступной измеряемой экспериментально характеристикой зарядовых комплексов является их подвижность, теорию которой можно развивать, имея определенные представления о структуре зарядовых носителей. Для жидкофазных [1–4] и плотных газофазных [4] сред экспериментальные и теоретические данные коррелируют друг с другом, однако структура и механизмы диффузии положительных ионов в твердых фазах инертных газов до сих пор являются предметом полемики [5–7].

Кроме непосредственного участия в процессах ионного транспорта зарядовые комплексы играют важную роль и в других физико-химических процессах, таких как, например, кинетика ионно-молекулярных реакций, протекающих при больших плотностях инертного газа [8—11]. В частности, комплексные молекулярные ионы определяют время жизни метастабильного $2s$ -состояния мюонного гелия $(\mu\text{He})_2^+$ [10, 11] в плотной атмосфере гелия, являющегося водородоподобной квантово-механической системой, почти идеальной для экспериментальной проверки предсказаний квантовой электродинамики.

Большинство результатов по зарядовым комплексам было получено в рамках модели Аткинса [1], согласно которой положительный заряд поляризует атомы и образует вокруг себя плотную поляризационную «шубу» с большой эффективной массой. Однако к настоящему времени накопилось достаточное число фактов [4], не укладывающихся в рамки модели и требующих для своего объяснения более последовательного учета взаимодействия заряда с поляризованной областью среды.

В данной работе на основе неэмпирических квантово-химических расчетов исследуются структурные особенности и молекулярные свойства (стабильность, ИК- и электронные спектры) зарядовых комплексов инертных газов. В качестве объектов исследования нами были выбраны системы типа $R_n\text{H}^+$ ($R=\text{He}, \text{Ar}$), моделирующие зарядовые комплексы.

Методика расчетов

Расчеты потенциальных поверхностей (ПП) комплексов $R_n\text{H}^+$ выполнены по программе MOLECULE [12] методом Хартри — Фока — Рутана (ХФР) с базисом декартовых функций гауссова типа. Для комплексов He_nH^+ функции $6s2p$ на He и $5s1p$ на H были сгруппированы в $4s2p(3,1,1,1/1,1)$ и $3s1p(3,1,1/1)$, соответственно. Экспоненты и коэффициенты контракции для s -функций атомов He взяты из [13], для s -функций атома H — из [14]. Экспоненты поляризационных p -функций находились нами из условия минимума полной энергии комплекса HeH^+ при межъядерном расстоянии $R=1,45$ а. е. ($\alpha_{p1}(\text{He})=1,725$, $\alpha_{p2}(\text{He})=0,47$; $\alpha_p(\text{H})=1,56$). При расчете ПП комплексов Ar_nH^+ использовался двухэкспонентный базис (DZ -базис) Маклина — Чандлера на атомах Ar ($12s9p/6s4p$) в контракции $(6,3,1,1,1/6,1,1,1)$ [15], и Хузинаги — Данинга на атоме H: ($4s/2s$) в контракции $(3,1)$ [13, 14]. Этот базис дополнялся поляризационной d -функцией на Ar ($(DZ+d)$ -базис: $\alpha_d(\text{Ar})=0,538$ найдена путем минимизации полной энергии ArH^+ при $R=2,52$ а. е.), а также поляризационными d -функцией на Ar и p -функцией на H ($DZ+p+d$ -базис: $\alpha_d(\text{Ar})=0,812$, $\alpha_p(\text{H})=0,65$ находились по минимуму полной энергии ArH^+ при $R=2,467$ а. е.).

Результаты *ab initio*-расчетов молекулярных постоянных наиболее симметричных ядерных конфигураций комплексов $R_n\text{H}^+$ представлены в табл. 1. Анализ этой таблицы показывает, что результаты наших расчетов по точности превосходят результаты предыдущих ХФР-расчетов комплексов He_nH^+ ($n=1\div4$) [16] и еще ближе соответствуют уровню хартри-фовского предела. С другой стороны, сравнение с экспериментальными данными для HeH^+ с более точными расчетами He_2H^+ [19], учитывающими эффекты электронной корреляции, и наш предыдущий опыт [24] подобных расчетов позволяют оценить точность данных расчетов He_nH^+ в пределах 10% для частот нормальных колебаний, 0,05 Å — для равновесных межъядерных расстояний и 0,1 эВ — для энергий сильного (не менее 0,5 эВ) химического взаимодействия протона с атомами He. За исключением гармонической частоты, последовательное расширение базиса повышает точность расчета молекулярных постоянных иона Ar_nH^+ и приводит к точности, близкой к ХФ-предельной [20], при переходе к базису $DZ+d+p$.

Особенно заметна роль поляризационной d -функции на атоме Ar при описании энергии диссоциации ArH^+ . Тем не менее, с увеличением числа атомов Ar в комплексах Ar_nH^+ вклад поляризационных функций в энергию диссоциации быстро уменьшается. Это обстоятельство, наряду с более точным описанием при использовании базиса DZ гармонических частот, дает основание использовать указанный базис в дальнейшем при исследовании молекулярных свойств комплексов Ar_2H^+

Таблица 1

Метод	$-E_{\text{полн}}$, а. е.	D_e , эВ	R_e , А	$\omega_e \left(\frac{\sum^+}{\omega_1 \left(\frac{\sum^+}{\sum^+ g} \right)} \right)$	$\left(\frac{\sum^+}{\omega_e x_e} \right) \left(\frac{\sum^+}{\omega_e x_e} \right)$	$\omega_2 \left(\frac{\sum^+}{\sum^+} \right)$	$\omega_{3,4} (\Pi_u)$	μ_e
Атом He								
I	2,8609							
II	2,8611							
III [13]	2,8617							
$^4\text{HeH}^+(C_{\infty v})$								
I	2,9318	1,92	0,77	3309	—			—
II	2,9320	1,93	0,77	3279	192			1,8
III [17]	2,9331	1,94	0,77	3233	—			—
Опыт [18]	—	2,00	0,77	3228	158			1,7
$^4\text{He}_2\text{H}^+(D_{\infty h})$								
I	5,8102	0,48	0,93	1143	—	1490	890	0
II	5,8105	0,47	0,92	1129	17	1385	983	0
IV	5,8115	0,49	0,93					
ССЭП [19]	5,8969	0,57	0,92					
ДСК [19]	5,8975	0,58	0,92					
$\text{He}_3\text{H}^+(D_{3h})$								
I	8,6571	-0,38	1,12					0
II	8,6609	-0,29	1,09					0
$\text{He}_4\text{H}^+(T_d)$								
I	11,5094	-0,23	1,26					0
II	11,5140	-0,53	1,22					0
Атом-Ar								
II, DZ	526,8024							
IV	526,8070							
III [15]	526,8174							
КВ ПНО [20]	527,0168							
ПСЭП [20]	527,0302							
$^{40}\text{ArH}^+(C_{\infty v})$								
II, DZ	526,9097	2,92	1,33	2949	—			3,2
II, DZ+d	526,9323	3,53	1,31	3013	—			2,5
II, DZ+d+p	526,9431	3,83	1,30	3220	—			2,5
IV	526,9507	3,91	1,27	2800	59			2,2
КВ ПНО [20]	527,1652	4,04	1,28	2758	56			—
ПСЭП [20]	527,1795	4,06	1,29	2723	56			2,1
$^{40}\text{Ar}_2\text{H}^+(D_{\infty h})$								
II, DZ	1053,7203	0,22	1,56	288	—	544	694	0
II, DZ+d	1053,7472	0,34	1,53	337	—			0
II, DZ+d+p	1053,7547	0,25	1,52	327	—			0

Примечание. Метод I — расчет [16] по методу ХФР с базисом $(6s2p)_{\text{He}} + (8s2p/6s2p)_{\text{H}}$; метод II — наш расчет с базисом $(6s2p/4s2p)_{\text{He}} + (5s1p/3s1p)_{\text{H}}$ для комплексов He_nH^+ ; с базисом $DZ = (12s9p/6s4p)_{\text{Ar}} + (4s/2p)_{\text{H}}$, с базисом $DZ + d$ ($\alpha_d(\text{Ar}) = 0,538$) и с базисом $DZ + d + p$ ($\alpha_d(\text{Ar}) = 0,812$; $\alpha_p(\text{H}) = 0,65$) для комплексов Ar_nH^+ ; III — ХФ-предел, IV — расчеты по методу ХФР с базисом $(6s2p1d/4s2p1d)_{\text{He, H}}$ для He_3H^+ [19] и с базисом $(14s10p3d1f//10s9p3d1f)_{\text{Ar}} + (6s2p1d/4s2p1d)_{\text{H}}$ для Ar, ArH^+ [20]; остальные расчеты с учетом эффектов электронной корреляции; D_e — энергия процесса диссоциации $\text{R}_n\text{H}^+ \rightarrow \text{R}_{n-1}\text{H}^+ + \text{R}$, μ_e — дипольный момент, относящийся к центру масс комплекса; значения ω_i — в см^{-1} .

Верхние потенциалы ионизации (ПИ, эВ)

Частица	ДВМ- X_α	ХФР	Опыт [27]	Частица	ДВМ- X_α	ХФР	Опыт [27]
He, 1s	24,2	25,0	24,6	Ar, 3s	29,5	34,8	29,2
Ar, 3p	15,6	16,1	15,8	HeH ⁺	44,3	44,6	—

Примечание. ПИ (ХФР) рассчитаны по теореме Купманса (базис (6s2p/4s2p)He + (5s1p/3s1p)H для He, HeH⁺ и (12s9p/6s4p)Ar).

Таблица 3

Энергии (эВ) и силы осцилляторов $f_{0 \rightarrow R}$ для первых электронных переходов He, Ar и HeH⁺

Переход	$E_{0 \rightarrow k}$, эВ		$f_{0 \rightarrow k}$	
	ДВМ- X_α	опыт [27]	ДВМ- X_α	опыт [27]
Атом He				
$1S \rightarrow 1S$	20,1	20,6	0,00	0
$1S \rightarrow 3S$	19,4	19,8		
$1S \rightarrow 1P$	21,0	21,2	0,15	0,53
$1S \rightarrow 3P$	20,6	21,0		
Атом Ar				
$1S \rightarrow 1P$	12,1	11,8	0,67	0,18
$1S \rightarrow 3P$	11,9	11,6		
HeH ⁺				
$1\sigma \rightarrow 2\sigma^*$ ($X^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Sigma^+$)	25,3	27,3 *	0,40	0,63 *
$1\sigma \rightarrow 1\pi^*$ ($X^2\Sigma^+ \rightarrow X^1\Pi$)	32,7	32,8 *	0,24	0,33 *

Примечание. Звездочкой отмечены энергии возбуждения и силы осцилляторов для HeH⁺, найденные в результате нестационарных хартри-фоковских расчетов [28].

и Ar_nH⁺. В отличие от комплексов He_nH⁺, пренебрежение эффектами электронной корреляции занижает энергии сильной связи в комплексах Ar_nH⁺ в пределах 0,2 эВ, причем для других молекулярных характеристик Ar_nH⁺ отмеченные выше для He_nH⁺ пределы погрешностей сохраняются. Однако такая точность вполне приемлема для целей настоящей работы. Колебательные спектры комплексов R_nH⁺ рассчитывались согласно методике, изложенной в [21–23].

Расчеты электронных спектров комплексов R_nH⁺ проведены с использованием дискретно-вариационного X_α -метода [24] (ДВМ- X_α), предназначенного для численного решения одноэлектронных уравнений Хартри – Фока – Слэтера в обычном представлении молекулярных орбиталей линейными комбинациями атомных орбиталей (МО ЛКАО). Версия программы, применяемой в настоящей работе, описана в [25]. В качестве базисных на атоме He взяты слэтеровские орбитали (СТО): 1s-двухэкспонентные функции Клемента (1s, 1s') [26] +2s ($\zeta=2,0$), 2s' ($\zeta=1,0$), 2p ($\zeta=-2,0$), 2p' ($\zeta=1,0$), 3s ($\zeta=1,0$), 3s' ($\zeta=0,6$), 3p ($\zeta=0,6$); а на атоме Ar: остов (1s2s2p) – численные хартри-фоковские АО, 3s, 3p-двухэкспонентные функции Клемента (3s, 3s', 3p, 3p') [26] +4s ($\zeta=1,2$), 4s' ($\zeta=0,6$), 4p ($\zeta=1,2$), 4p' ($\zeta=0,6$), 3d ($\zeta=2,5$). Экспоненты внешних функций оптимизированы в расчетах энергий первого оптического перехода атомов He и Ar. На атоме H взяты СТО: 1s ($\zeta=1,0$), 2s ($\zeta=2,0$), 2p ($\zeta=2,0$) для комплексов He_nH⁺; 2p ($\zeta=1,0$) – для комплексов ArH⁺.

Сопоставление результатов расчета методом ДВ- X_α электронных спектров атомов He и Ar с экспериментальными данными дано в табл. 2, 3. Как видно из табл.

Верхние потенциалы ионизации (ПИ, эВ), эффективные заряды на атомах (Q_R , Q_H , e) и заселенности перекрытия (Q_{R-H} , e) для комплексов R_nH^+

Комплекс	1 ПИ		2 ПИ		3 ПИ		Q_R	Q_H	Q_{R-H}
	ДВМ- X_α	ХФР	ДВМ- X_α	ХФР	ДВМ- X_α	ХФР			
HeH ⁺	1σ 44,3	44,6					0,77	0,23	0,52
He ₂ H ⁺	1σ _u 36,0	38,1	1σ _g 39,6	42,2			0,44	0,12	0,34
AgH ⁺	2π 26,4	26,4	5σ 28,9	29,6			0,77	0,23	0,40
Ag ₂ H ⁺	5σ _u 22,4	23,7	2π _g 22,5	23,9	2π _u 22,2	24,3	0,49	0,02	0,35

Расчет методом ХФР проведен в приближении Купманса с базисом (6s2p/4s2p)_{He} + (5s1p/3s1p)_H для комплексов He_nH⁺ и с базисом (12s9p1d/6s4p1d)_{Ag} + (4s1p/2s1p)_H для комплексов Ag_nH⁺.

Таблица 5

Энергии (эВ) и силы осцилляторов для первых электронных переходов комплексов R_nH^+ , рассчитанные методом ДВ- X_α

Переход	E_S	E_T	$f_{0 \rightarrow k}$	Переход	E_S	E_T	$f_{0 \rightarrow k}$
HeH ⁺				AgH ⁺			
1σ → 2σ*	25,3	20,7	0,40	2π → 6σ*	10,9	10,9	9·10 ⁻⁴
1σ → 1π*	32,7	30,9	0,24	5σ → 6σ*	14,5	11,6	1,34
				2π → 3π*	17,9	17,6	0,04
He ₂ H ⁺				Ag ₂ H ⁺			
1σ _u → 2σ _g *	20,3	17,8	0,88	5σ _u → 6σ _g *	10,2	9,3	3,19
1σ _u → 1π _g *	29,1	28,6	0,14	2π _g → 6σ _g *	10,0	9,6	3·10 ⁻⁴
1σ _g → 1π _u *	28,8	27,7	0,38	2π _u → 6σ _g *	10,3	9,8	2·10 ⁻⁴
1σ _g → 2σ _u *	30,5	30,2	0,01				

2, 3, экспериментально измеренные верхние потенциалы ионизации (ПИ) и энергии первых электронных переходов атомов He и Ag воспроизводятся в пределах 0,5 эВ, поэтому можно надеяться на надежность результатов для комплексов R_nH^+ при использовании выбранного выше базисного набора. Об этом свидетельствуют также удовлетворительное согласие с результатами временных ХФР-расчетов (ВХФ) [28] энергий электронного возбуждения молекулы HeH⁺ и с результатами ХФР-расчетов верхних ПИ, найденных в приближении Купманса (табл. 2-4).

Расчеты электронных спектров (табл. 5) выполнены в рамках спин-неограниченного варианта ДВМ- X_α при оптимизированной методом ХФР равновесной геометрии комплексов R_nH^+ . Энергии синглет-триплетного расщепления оценены по методике, предложенной в [29], согласно которой проводится два самосогласованных расчета в переходном по Слэтеру состоянии. Энергия перехода (начальная конфигурация a^2) в триплетное состояние (a^1b^1 , $S=1$) рассчитывается по формуле

$${}^3\Delta = \varepsilon^\beta(b) - \varepsilon^\alpha(a), \quad n_b^\beta = 1/2, \quad n_a^\alpha = 1/2, \quad (1)$$

где ε — энергии МО, n — числа заполнения, α , β — спиновая составляющая соответствующей МО. Энергия перехода в синглетное состояние (a^1b^1 , $S=0$) определяется соотношением

$${}^1\Delta = 2(\varepsilon^\alpha(b) - \varepsilon^\alpha(a)) - {}^3\Delta, \quad n_b^\alpha = 1/2, \quad n_a^\alpha = 1/2. \quad (2)$$

Силы осцилляторов электронных переходов рассчитаны в приближении «замороженных» орбиталей, т. е. с использованием МО основного состояния:

$$f_{a \rightarrow b} = |\langle a|x|b \rangle|^2 + |\langle a|y|b \rangle|^2 + |\langle a|z|b \rangle|^2. \quad (3)$$

Стабильность к мономолекулярному распаду и структурные особенности зарядовых комплексов R_nH^+

В результате построения ПП комплексов R_nH^+ ($n=1\div 6$ для $R=He$, $n=1\div 3$ для $R=Ar$) были найдены стационарные точки, в которых $\partial E_{\text{полн}}/\partial q_i=0$ для всех внутренних независимых координат. Ядерные конфигурации, отвечающие стационарным точкам на ПП комплексов R_nH^+ , изображены на рис. 1¹, а их полные и относительные энергии представлены в табл. 6.

Для каждой точки ПП, соответствующей локальному минимуму, в пространстве нормальных координат выполняется условие $\partial^2 E_{\text{полн}}/\partial Q_i^2 < 0$ для всех Q_i , $i=1, \dots, (3n-2)$ при $n \leq 2$ и $i=1, \dots, (3n-3)$ при $n > 2$ (условие устойчивости конфигураций ко всем независимым типам ядерных смещений). Среди конфигураций, представленных на рис. 1, этому требованию удовлетворяют все конфигурации с $n \leq 2$, а при $n > 2$ лишь конфигурации, обозначенные символом (W). Отметим, что только в этих стационарных точках комплексы R_nH^+ энергетически стабильны к отщеплению атома R (табл. 6). Во всех остальных стационарных точках ПП комплексы энергетически нестабильны и к тому же неустойчивы к определенным типам ядерных движений.

Отметим также, что при $n \geq 3$ рассчитанная нами энергия связи атома He практически не зависит от n и равна 0,02 эВ (табл. 6). Близкое значение энергии связи получается в рамках поляризационной ионной модели, если в качестве ее параметров использовать эффективные заряды на атомных центрах молекулы He_2H^+ . Поскольку при описании ван-дер-ваальсового взаимодействия в хартри-фоковской модели не учитывается дисперсионный член, вносящий дополнительный стабилизирующий вклад, полученное нами значение следует рассматривать как оценку снизу для точного значения. Практика *ab initio*-расчетов показывает, что для подобных систем вклад дисперсионного члена может быть порядка хартри-фоковской энергии взаимодействия (см., например, [30]).

На основании представленных данных можно заключить, что комплексы R_nH^+ являются химически связанными молекулами при $n=1, 2$ с энергией связи $D_e \geq 0,3$ эВ (табл. 1, 6), тогда как при $n \geq 3$ образуются координационные соединения типа $(R_2H^+) \cdot (n-2)R$, состоящие из жесткого линейного катиона R_2H^+ и слабо связанных с ним поляризационными силами атомов R , расположенных во внешней координационной сфере комплекса (табл. 6, рис. 1). Молекулярных ионов в форме правильных многоугольников или многогранников при $n \geq 3$ не образуется, поскольку на ПП им не отвечают точки локального минимума (рис. 1).

Похожая молекулярная структура была получена в результате *ab initio*-расчетов протонированных комплексов H_n^+ [30–33] и HeH_n^+ [33], основу которых составляет тригональный ион H_3^+ , вокруг которого группируются или молекулы H_2 [30–32], или атом H и молекулы H_2

¹ Кроме указанных на рисунке комплексы He_5H^+ и He_6H^+ могут иметь другие стационарные точки. Соответствующие этим точкам конфигурации получаются из конфигурации $D_{3h}(3)$ (см. рис. 1, $n=5$) и $D_{4h}(3)$ (см. рис. 1, $n=6$) в результате перестройки центральных структурных фрагментов « HeH_n^+ »: $D_{3h} \rightarrow C_{2v}$ (см. $n=3$), « He_2H^+ »: $D_{4h} \rightarrow D_{2h}(1)$, $D_{2h}(2)$ (см. $n=4$). Далее будет показано, что наличие таких особых точек не влияет на основные результаты данной работы.

Полные и относительные энергии комплексов R_nH^+ в стационарных точках их потенциальных поверхностей, рассчитанные *ab initio* с использованием базисов $(6s2p/4s2p)_{He} + (5s1p/3s1p)_H$ и $(12s9p/6s4p)_{Ar} + 4s/2s)_H$

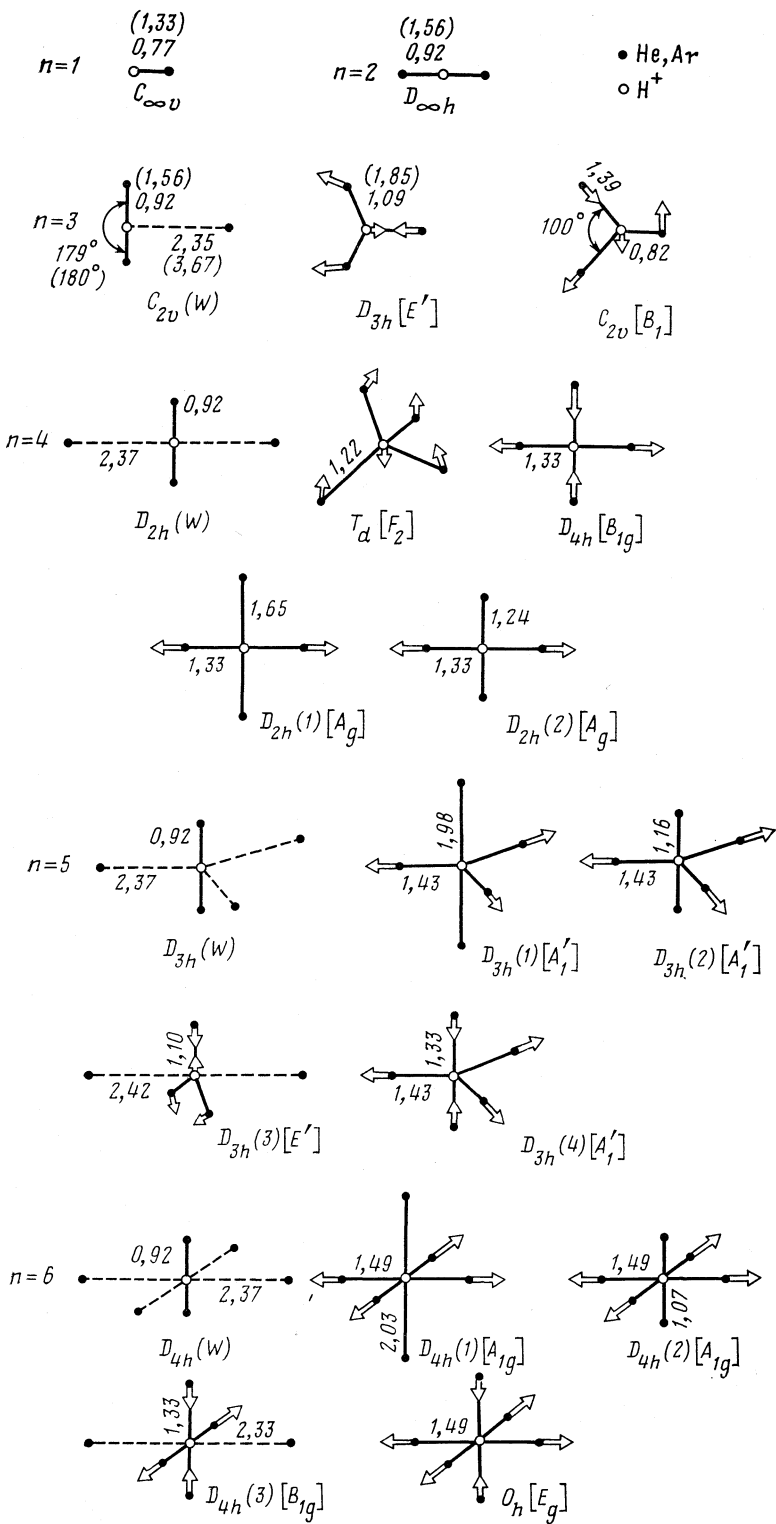
Кластер	Симметрия	$-E_{\text{полн.}}$, а. е.	h , эВ	D_e , эВ
HeH^+	$C_{\infty h}$	2,9320	—	1,93
He_2H^+	$D_{\infty h}$	5,8105	—	0,47
He_3H^+	$C_{2v}(W)$	8,6723	0	0,02
	C_{2v}	8,6645	0,21	-0,19
	D_{3h}	8,6609	0,3	-0,29
He_4H^+	$D_{2h}(W)$	11,5342	0	0,02
	T_d	11,5140	0,55	-0,53
	$D_{2h}(1)$	11,4938	1,10	-1,08
	$D_{2h}(2)$	11,4937	1,10	-1,08
	D_{4h}	11,4937	1,10	-1,08
	D_{3h}	14,3961	0	0,02
He_5H^+	$D_{3h}(3)$	14,3846	0,31	-0,29
	$D_{3h}(1)$	14,3562	1,08	-1,06
	$D_{3h}(2)$	14,3555	1,10	-1,08
	$D_{3h}(4)$	14,3552	1,11	-1,09
He_6H^+	D_{4h}	17,2579	0	0,02
	$D_{4h}(3)$	17,2174	1,10	-1,08
	$D_{4h}(1)$	17,2121	1,25	-1,23
	$D_{4h}(2)$	17,2116	1,26	-1,24
	O_h	17,2111	1,27	-1,25
ArH^+	$C_{\infty h}$	526,9097	—	2,92
Ar_2H^+	$D_{\infty h}$	1053,7203	—	0,22
Ar_3H^+	$C_{2v}(W)$	1580,5228	0	0,002
	D_{3h}	1580,4957	0,74	-0,74

Примечание. Симметрию и конфигурации кластеров см. рис. 1; h — энергия, отсчитанная от конфигурации абсолютного минимума на ПП; D_e — энергия процесса диссоциации $R_nH^+ \rightarrow R_{n-1}H^+ + R$.

[31], или атом He и молекулы H_2 [33]. Во всех этих комплексах, включая комплексы R_nH^+ , геометрия центрального молекулярного иона отличается от его геометрии в изолированном состоянии.

Найденные энергии связи D_e молекулярных ионов RH^+ и R_2H^+ значительно больше энергии связи ϵ атомов R в кристаллической решетке матриц инертных газов (например, для криокристалла $\epsilon=0,08$ эВ [34]), а равновесные межъядерные расстояния R_e у ионов RH^+ и R_2H^+ значительно меньше расстояния d между ближайшими соседями в криокристалле ($d=3,47$ Å для гексагональной плотноупакованной фазы ${}^4\text{He}$ при $T=3,95$ К и $p=125$ атм [35]; $d=3,76$ Å для гранецентрированной кубической решетки криокристалла Ar при $T=0$ К и $p=0$ [34]). Поэтому молекулярные ионы RH^+ , R_2H^+ могут образовываться при внедрении положительных зарядов типа H^+ не только в плотных газообразных или жидких средах инертных газов, но и в инертных матрицах. Остальные ближайшие атомы среды притягиваются к катиону R_2H^+ в виде поляризационной «шубы».

Сравнение параметров потенциала взаимодействия ионов щелочных металлов с атомами инертных газов [27] и соответствующих параметров потенциалов взаимодействия в криокристаллах [34] позволяет предположить возможность образования аналогичных соединений для ионов Li^+ , Na^+ и K^+ в матрицах He, Ne, Ar, Kr, Xe.



Для того чтобы ответить на вопрос, можно ли предсказанные молекулярные ионы RnH^+ , R_2H^+ зарегистрировать экспериментально в плотных инертных средах, нами были рассчитаны их колебательные и электронные спектры.

Колебательные спектры зарядовых комплексов R_nH^+

Расчитанные *ab initio* колебательные спектры молекулярных ионов RnH^+ , R_2H^+ изображены на рис. 2. Расчеты спектров R_2H^+ ($D_{\infty h}$) проводились в колебательных координатах симметрии [36]. В отличие от величины самого дипольного момента ArH^+ (табл. 1), в базисе DZ с хорошей степенью точности воспроизводятся производные дипольного момента по межъядерному расстоянию, вычисленные в более полных базисах (отличия в интенсивностях не превышают 5% для молекулярного иона $^{40}ArH^+$). Поэтому есть основания использовать этот базис и в расчетах интенсивностей колебательных спектров Ar_nH^+ .

Как видно из рис. 2, для ионов RnH^+ , R_2H^+ характерны высокие интенсивности ИК-активных типов колебаний (не менее $8D^2 \text{ \AA}^{-2}$ (а.е.м.) $^{-1}$). При переходе от $^4He_2H^+$ к $^{40}Ar_2H^+$ последовательность ИК-активных полос $\omega_{3,4}(\Pi_u)$, $\omega_2(\Sigma_u^+)$ изменяется на обратную. Отмеченная в области 905 см^{-1} [37] полоса ИК-поглощения для матрицы Ar с внедренными в нее атомами водорода, как следует из рис. 2, не связана с образованием в матрице зарядовых комплексов ArH^+ или Ar_2H^+ .

Чтобы оценить возмущающее влияние атомов инертных газов на колебательный спектр молекулярного иона R_2H^+ , нами был рассчитан колебательный спектр $^4He_2H^+(W)$ в конфигурации абсолютного минимума на ПП (рис. 1, 2). Для молекулярной модели симметрии C_{2v} были приняты следующие координаты симметрии:

$$\begin{aligned} S_1(A_1) &= \frac{1}{2}(d_1 + d_2), & S_4(B_1) &= 1/\sqrt{2}(d_1 - d_2), \\ S_2(A_1) &= t, & S_5(B_1) &= (DT/2)^{1/2}(\beta_1 - \beta_2), \\ S_3(A_1) &= (DT/2)^{1/2}(\beta_1 + \beta_2), & S_6(B_2) &= D\xi, \end{aligned} \quad (4)$$

где D и T — равновесные межъядерные расстояния $He-H^+$ и $He'-H^+$ соответственно; d_i , t , β_i , ξ — внутренние координаты молекулярного иона He_2H^+ (см. рис. 3). Из рис. 2 следует, что в присутствии атома He частоты колебаний $\omega_1(+\Sigma_g)$ и $\omega_2(+\Sigma_u)$ иона $^4He_2H^+$ испытывают менее чем 1%-ный сдвиг в низкочастотную область спектра, причем интенсивность ИК-активной полосы $\omega_2(\Sigma_u^+)$ уменьшается лишь на 2%. Возмущающее действие атома 4He сводится фактически к небольшому расщеплению полосы $\omega_{3,4}(\Pi_u)$ двукратно вырожденных колебаний на две составляющие $\omega_3(A_1)$ и $\omega_4(B_2)$ со сдвигом в 30 см^{-1} , при этом сумма их интенсивностей в точности равна интенсивности $\omega_{3,4}(\Pi_u)$. Кроме того, в низкочастотной области спектра появляются дополнительные полосы $\omega_2(A_1)$ и $\omega_6(B_2)$ малой интенсивности (менее $1D^2 \text{ \AA}^{-2}$ (а.е.м.) $^{-1}$). О слабом спектроско-

Рис. 1. Структура комплексов R_nH^+ в стационарных точках их поверхности потенциальной энергии (Межъядерные расстояния даны в \AA . Стрелками показаны направления ядерных смещений, разрушающих структуру комплекса; в квадратных скобках указан тип симметрии этих смещений, в круглых — равновесные геометрические параметры комплексов Ar_nH^+ , рассчитанные с базисом DZ (см. текст)

пическом воздействии атома ${}^4\text{He}$ на колебательный спектр ${}^4\text{He}_2\text{H}^+$ можно судить и по распределению потенциальной энергии колебаний ${}^4\text{He}_2\text{H}^+(W)$ по внутренним координатам, которое в порядке нумерации координат симметрии (4) выглядит следующим образом (в относительных долях): $1,00d$; $0,99t+0,01\beta$; $0,97\beta+0,03t$; $1,00\beta$; $1,00\beta$; $1,00\zeta$.

Таким образом, высокие интенсивности ИК-активных типов колебаний у ионов RH^+ , R_2H^+ и слабое возмущающее воздействие на колебательный спектр R_2H внешних атомов R благоприятствуют идентификации этих ионов в плотных инертных средах по колебательным спектрам.

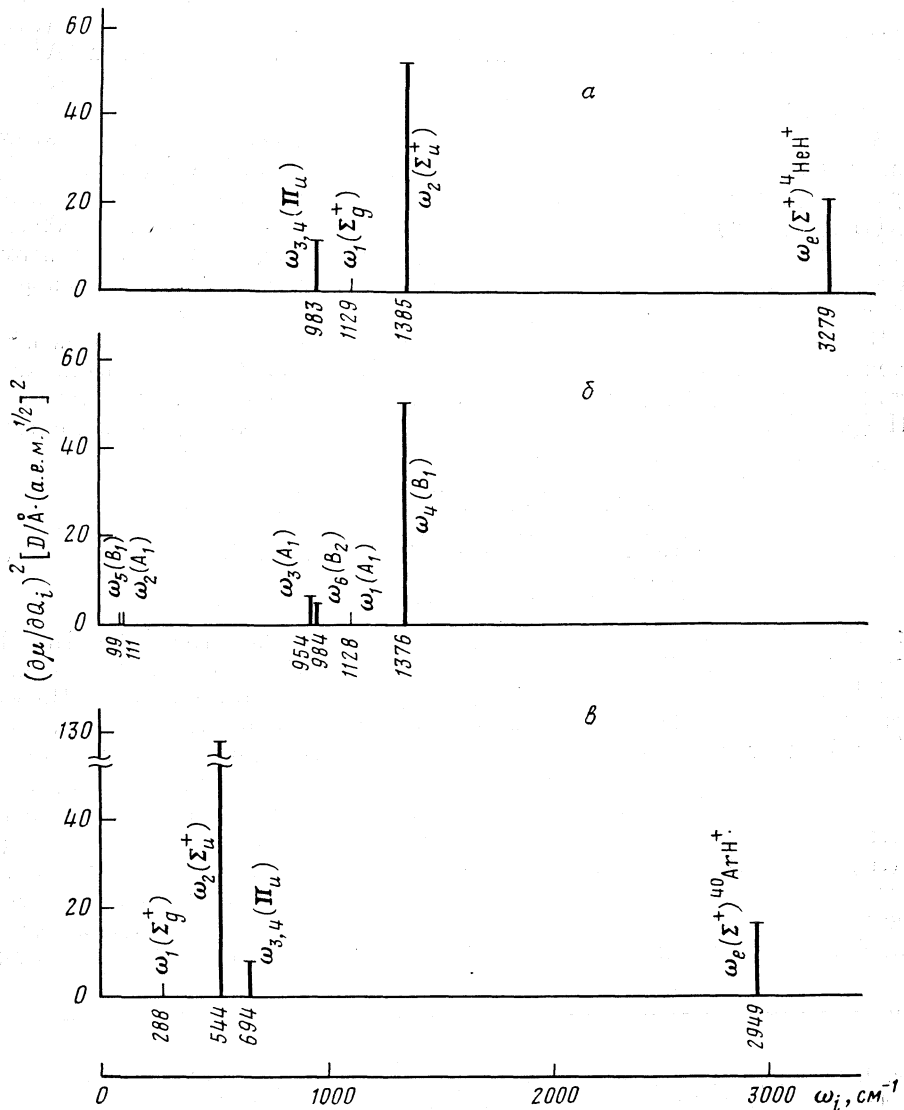


Рис. 2. ИК-спектры молекулярных ионов ${}^4\text{HeH}$, ${}^4\text{He}_2\text{H}^+$ (а), ${}^4\text{He}_2\text{H}^+ \cdot {}^4\text{He}$ (б), ${}^{40}\text{ArH}^+$ и ${}^{40}\text{Ar}_2\text{H}^+$ (в)

Электронные спектры зарядовых комплексов R_nH^+

Расчитанные характеристики электронного строения зарядовых комплексов RH^+ , R_2H^+ методов ДВ- X_α приведены в табл. 4, 5. Для ответа на вопрос о возможности оптической регистрации зарядовых комплексов в плотных инертных средах необходимо сопоставить представленные в табл. 4 энергии первых электронных переходов комплексов с экспериментально наблюдаемыми энергиями низших возбуждений у инертных сред, принимая во внимание также соответствующие силы осцилляторов.

У атома He энергия первого оптического перехода $^1S \rightarrow ^1P$ составляет 21,2 эВ (см. табл. 3). Анализ данных табл. 5 показывает, что в случае образования комплексов He_2H^+ в плотной атмосфере гелия в оптических спектрах последнего должна присутствовать достаточно интенсивная полоса поглощения в области 20 эВ. В случае образования катиона HeH^+ первый оптический переход ($1\sigma \rightarrow 2\sigma^*$, $S \rightarrow S$) не попадает в окно прозрачности гелиевой среды.

У атома Ar энергия первого оптического перехода $^1S \rightarrow ^1P$ составляет 11,8 эВ (см. табл. 3). Энергии низших электронных возбуждений в кристалле Ar составляют $E[\Gamma(^1/2)] = 12,2 \div 12,3$ эВ и $E[\Gamma(^3/2)] = 12,0 \div 12,1$ эВ [34]. С учетом указанной выше погрешности метода ДВ- X_α на основании результатов расчета следует ожидать интенсивного поглощения в области $(10,0 \pm 0,5)$ эВ, если образуется комплекс Ar_2H^+ . В случае образования комплекса ArH^+ наблюдение полосы поглощения в области 11 эВ затруднено ввиду ее крайне низкой интенсивности. Относительно интенсивная триплетная составляющая полосы поглощения ArH^+ могла бы наблюдаться в районе 11,6 эВ, однако погрешности метода ДВ- X_α не позволяют сделать сколь-либо определенных заключений на этот счет.

Заселенности перекрывания между атомными центрами комплексов RH^+ , R_2H^+ свидетельствуют об образовании в них химической связи, причем протон, вступая в химическую связь с одним атомом инертного газа R, оттягивает от него значительную долю электронной плотности $\sim 0,8 e$. Присоединение второго атома R сопровождается дополнительным перетеканием электронной плотности вплоть до того, что в Ar_2H^+ значение $Q_H \approx 0$ (см. табл. 4).

Таким образом, на основании *ab initio*-расчетов ПП взаимодействия протона с атомами инертных газов показана возможность образования стабильных молекулярных ионов типа RH^+ , R_2H^+ при введении положительных ионов в плотные среды инертных газов. Остальные ближайшие атомы среды притягиваются к катиону в виде поляризационной «шубы».

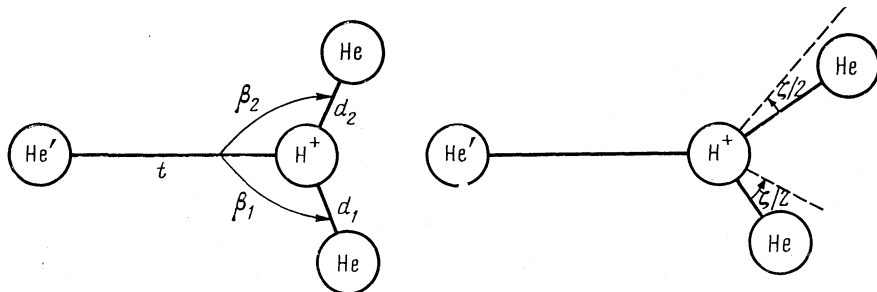


Рис. 3. Внутренние координаты молекулярного иона He_3H^+ в конфигурации абсолютного минимума на потенциальной поверхности

Полученный результат указывает на ограниченность представлений о сферически симметричных зарядовых комплексах инертных газов, связанных исключительно поляризационными силами [10].

Предсказанные химически связанные молекулярные ионы RH^+ , R_2H^+ , если таковые образуются в плотных инертных средах, можно зарегистрировать экспериментально, например, по спектрам оптического поглощения матрицы с внедренными ионами в ИК-области, а молекулярный ион R_2H^+ — также и в УФ-области.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Atkins K. R.* // *Phys. Rev.* 1959. V. 116. № 6. P. 1339.
2. *Архинов Р. Г.* // *Успехи физ. наук.* 1966. Т. 88. № 1. С. 185.
3. *Лебедевко В. Н., Родионов Б. У.* // *Письма в ЖЭТФ.* 1972. Т. 16. № 11. С. 583.
4. *Шикин В. Б.* // *Успехи физ. наук.* 1977. Т. 121. № 3. С. 457.
5. *Ефимов В. Б., Межов-Деглин Л. П.* // *Физика низких температур.* 1978. Т. 4. № 7. С. 857.
6. *Голов А. И., Ефимов В. Б., Межов-Деглин Л. П.* // *Письма в ЖЭТФ.* 1983. Т. 38. № 2. С. 58.
7. *Голов А. И., Ефимов В. Б., Межов-Деглин Л. П.* // *Там же.* 1984. Т. 40. № 7. С. 293.
8. *Adams N. G., Bohme D. K., Ferguson E. E.* // *J. Chem. Phys.* 1970. V. 52. P. 5101.
9. *Смирнов Б. М.* // *Успехи физ. наук.* 1967. Т. 92. № 1. С. 75.
10. *Fundamental Interactions in Low-Energy Systems/Ed. by P. Dalpiaz, G. Fiorentini, G. Torelli.* N. Y. — L.: Plenum Press, 1985.
11. *Men'shikov L. I., Popomarev L. I., Sukhanov L. P.* Preprint IAE — 4508/12, 1987.
12. *Закжевский В. Г., Болдырев А. И., Чаркин О. П. и др.* // *Журн. неорган. химии.* 1979. Т. 24. № 12. С. 3171.
13. *Huzinaga S.* // *J. Chem. Phys.* 1965. V. 42. № 4. P. 1293.
14. *Dunning T. H. (Jr.), Hay P. J.* // *Methods of Electronic Structure Theory/Ed. by H. F. Schaefer III.* N. Y.: Plenum Publishing Corporation, 1977. V. 1.
15. *McLean A. D., Chandler G. S.* // *J. Chem. Phys.* 1980. V. 72. № 10. P. 5639.
16. *Milleur M. B., Matcha R. L., Hayes E. F.* // *Ibid.* 1974. V. 60. № 2. P. 674.
17. *Peyerimhoff S.* // *Ibid.* 1965. V. 43. № 3. P. 998.
18. *Хьюбер К.-П., Герцберг Г.* Константы двухатомных молекул. Ч. 1. М.: Мир, 1984. С. 298.
19. *Dijkstra C. E.* // *J. Mol. Struct.* 1983. V. 103. № 1. P. 131.
20. *Rostus P.* // *Theor. Chim. Acta.* 1979. V. 51. № 2. P. 359.
21. *Суханов Л. П.* Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ИАЭ, 1983.
22. *Суханов Л. П., Болдырев А. И., Закжевский В. Г. и др.* // *Оптика и спектроскопия.* 1984. Т. 51. № 5. С. 798.
23. *Суханов Л. П., Болдырев А. И.* // *Журн. физ. химии.* 1984. Т. 58. № 3. С. 654.
24. *Ellis D. E., Painter G. S.* // *Phys. Rev.* 1970. V. 52. № 8. P. 2887.
25. *Гуцев Г. Л., Левин А. А.* // *Журн. структур. химии.* 1978. Т. 19. № 6. С. 976.
26. *Roetti C., Clementi E.* // *J. Chem. Phys.* 1974. V. 60. № 12. P. 4725.
27. *Радица А. А., Смирнов Б. М.* Параметры атомов и атомных ионов: Справочник, 2-е изд. М.: Энергоатомиздат, 1986.
28. *Stewart R. F., Watson D. K., Dalgarno A.* // *J. Chem. Phys.* 1976. V. 65. № 6. P. 2104.
29. *Ziegler T., Rauk A., Baerends E.* // *J. Theor. Chim. Acta.* 1977. V. 43. № 2. P. 261.
30. *Yamaguchi Y., Gaw J. F., Schaefer III H. P.* // *J. Chem. Phys.* 1983. V. 78. № 6. P. 4074.
31. *Wright L. R., Borkman R. F.* // *Ibid.* 1972. V. 77. № 4. P. 1938.
32. *Hirao K., Yamabe S.* // *J. Chem. Phys.* 1983. V. 80. № 3. P. 237.
33. *Raynor S., Herschbach D. R.* // *J. Phys. Chem.* 1983. V. 87. № 2. P. 289.
34. Кристаллы/Под ред. Б. И. Веркина, А. Ф. Прихотько. Киев: Наук. думка, 1983.
35. Свойства элементов. I. Физические свойства: Справочник, 2-е изд. М.: Металлургия, 1976.
36. *Сивин С.* Колебания молекул и среднеквадратичные амплитуды. М.: Мир, 1971.
37. *Bondybey V. E., Pimentel G. C.* // *J. Chem. Phys.* 1972. V. 56. № 8. P. 3832.

Институт атомной энергии
им. И. В. Курчатова
Москва

Поступила в редакцию
5.III.1988

Академия наук СССР
Отделение Института химической физики
Черноголовка

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 541.11

**ОБ УВЕЛИЧЕНИИ ТОЧНОСТИ ВОДЯНОГО БОМБОВОГО
КАЛОРИМЕТРА С ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ОБОЛОЧКОЙ***Лавут Э. Г., Тимофеев Б. И., Человская Н. В.,
Юлдашева В. М.*

Экспериментально показано и теоретически обосновано, что существенным источником погрешности при калориметрических измерениях является термическая инертность термометра. Снижение ее до минимально возможной величины приводит к резкому увеличению точности измерений.

В широко применяемых водяных бомбовых калориметрах с изотермической оболочкой и термометром сопротивления [1] разброс между крайними значениями в серии измерений достигает 0,1% и более. По-прежнему, казалось бы, всех возможных источников погрешностей (прецизионное термостатирование, кварцевая стабилизация частоты вращения мешалки и измерителя времени, термостатирование калиброванного магазина сопротивлений и др.) не привело к существенному увеличению точности, которая оставалась на уровне 0,03–0,05%. В то же время, исходя из оценки параметров калориметрической установки, можно было ожидать на порядок большей точности. Оказалось, что причиной такого несоответствия является неподчинение зависимости температурного хода от температуры в начальном и конечном периодах опыта линейному закону

$$dt/d\tau = K(t_{\infty} - t) \quad (1)$$

(обозначения общеприняты). Каждый из участков неплохо описывался линейной зависимостью, но они не принадлежали одной прямой, как это должно было бы быть при установлении регулярного режима, когда зависимость избыточной температуры от времени должна описываться одной экспонентой.

На рис. 1 приведен пример подобной зависимости. Следует отметить, что смещение двух участков друг относительно друга воспроизводится от опыта к опыту плохо, поэтому расчет поправки на теплообмен по общепринятой методике, основанный на интерполяции значений температурного хода в главном периоде, во-первых, не отвечает физической картине опыта, и, во-вторых, на нем отражается плохая воспроизводимость указанного выше смещения. Приведенный на рис. 1 пример получен с термометром, имевшим постоянную времени в перемешиваемой воде

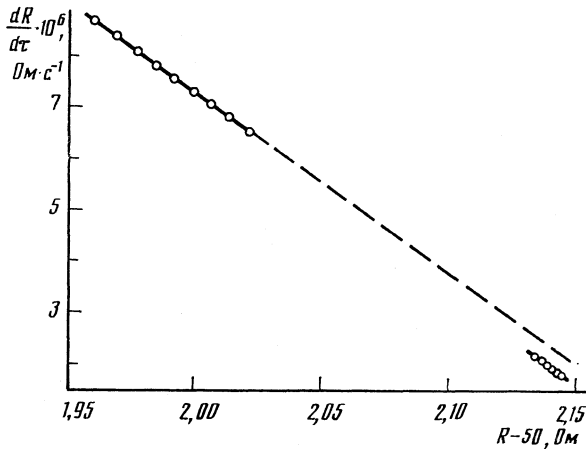


Рис. 1. Зависимость хода от температуры для инертного термометра

~15 с. Из нашего опыта [2] следовало, что с термометром, постоянная времени которого была менее 0,1 с, удавалось получать точность ~0,007%. В то же время если считать, что зависимость температуры от времени описывается одной экспонентой, то инертность термометра не должна влиять на точность получаемых результатов [3], так как зависимость хода от температуры при этом должна оставаться линейной.

Такое противоречие снимается, если учесть, что зависимость хода от температуры должна быть линейной лишь в первом приближении, так как коэффициент K в уравнении (1) с изменением температуры calorиметра должен изменяться в связи с тем, что все теплофизические параметры calorиметра не остаются строго постоянными в течение calorиметрического опыта. Из многих факторов, приводящих к нелинейности (изменения теплопроводности, теплоемкости, вязкости, теплообмен излучением и др.), наибольшее влияние оказывает изменение теплопроводности воздуха и других материалов, находящихся между calorиметром и оболочкой.

Учитывая, что изменение температуры в опыте невелико, с достаточной точностью можно считать, что коэффициент K зависит от температуры линейно, т. е. выполняется квадратичная зависимость хода от температуры. Коэффициент при квадратичном члене можно заранее оценить, исходя из физических характеристик calorиметра, и сопоставить с опытными данными. Забегая вперед, отметим прекрасное совпадение полученной оценки ($-1 \cdot 10^{-6}$ Ом $^{-1}$ с $^{-1}$) и экспериментально найденного значения ($-1,46 \pm 0,15$) $\cdot 10^{-6}$ Ом $^{-1}$ с $^{-1}$ (здесь и далее погрешности даны для 95%-ного доверительного интервала). Уже одно это свидетельствует о достаточной обоснованности учета нелинейной зависимости хода от температуры.

Запишем уравнение зависимости хода от температуры в следующем виде:

$$dt/d\tau = at^2 + bt + c. \quad (2)$$

Интегрируя (2) и выражая в явном виде температуру как функцию времени, получим

$$t = -b/2a - \Delta^{1/2} [\exp \{ \Delta^{1/2} (\tau + \theta) \} + l] / 2a [\exp \{ \Delta^{1/2} (\tau + \theta) \} - l]. \quad (3)$$

Здесь $\Delta = b^2 - 4ac$; $l = \text{sgn} [(2at + b - \Delta^{1/2}) / (2at + b + \Delta^{1/2})]$; θ — константа интегрирования.

Далее следует учесть то обстоятельство, что уравнения (2) и (3) относятся к воде (вполне обоснованно можно принять, что температура воды равна температуре поверхности калориметрического стакана), а измеряется температура t_τ термометрической проволоки, заключенной в корпус термометра. Исходя из закона охлаждения Ньютона, можно записать следующее уравнение:

$$dt_\tau/d\tau = B(t - t_1). \quad (4)$$

Здесь B — константа, характеризующая интенсивность теплообмена воды с термометром. Подставляя в (4) вместо t выражение (3) и интегрируя получившееся уравнение, найдем

$$t_\tau = -(b + \Delta^{1/2})/2a - B\Delta^{1/2}a^{-1} \sum_{i=1}^{\infty} l^i (B - i\Delta^{1/2})^{-1} \exp\{-i\Delta^{1/2}(\tau + \theta)\} + A \exp(-B\tau). \quad (5)$$

Здесь A — константа интегрирования. Для зависимости измеряемого хода от измеряемой температуры получаем следующее выражение:

$$dt_\tau/d\tau = B[-(b + \Delta^{1/2})/2a - t_\tau] - B\Delta^{1/2}a^{-1} \sum_{i=1}^{\infty} l^i \exp\{-i\Delta^{1/2}(\tau + \theta)\}. \quad (6)$$

Как показывает анализ (6), измеряемая в опыте зависимость $dt_\tau/d\tau$ от t_τ действительно должна иметь вид, изображенный на рис. 1, причем оба участка должны иметь незначительную кривизну, что и наблюдалось в действительности. Различие в значениях константы интегрирования θ в начальном и конечном периодах приводит к упомянутому выше смещению, а его плохая воспроизводимость может быть связана с нестабильностью теплообмена термометра с водой, что может быть вызвано, например, различиями в ориентации бомбы и термометра или ничтожными загрязнениями воды, сильно влияющими на интенсивность перемешивания.

Совершенно очевидно, что для правильной обработки результатов опыта необходимо знать зависимость dt/dt от t (для воды), а не $dt_\tau/d\tau$ от t_τ , и практически единственным эффективным способом достичь этого является уменьшение постоянной времени термометра до столь малой величины, чтобы можно было считать измеряемую им температуру равной температуре воды.

Нами был изготовлен такой термометр, в котором измерительная медная проволока отделялась от воды лишь тонким слоем эмалевой изоляции. Полученная с таким термометром зависимость $dt_\tau/d\tau$ от t_τ для того же калориметра представлена на рис. 2 (линия 1), причем интервал изменения температуры составлял $\sim 2,5$ К, в то время как в опыте, относящемся к рис. 1, он был всего лишь ~ 1 К. На рис. 2 (линия 2) показана такая же зависимость, снятая на аналогичном приборе в еще большем интервале температур (> 3 К). Масштаб графиков не позволяет заметить на них кривизну, аналитически же она легко просматривается.

В табл. 1 приведены невязки при описании начальных и конечных ходов параболой и прямой для малоинерционного термометра (значения ходов в начальном периоде были $\sim 1 \cdot 10^5$, в конечном — $\sim 2 \cdot 10^{-6}$ Ом·с $^{-1}$).

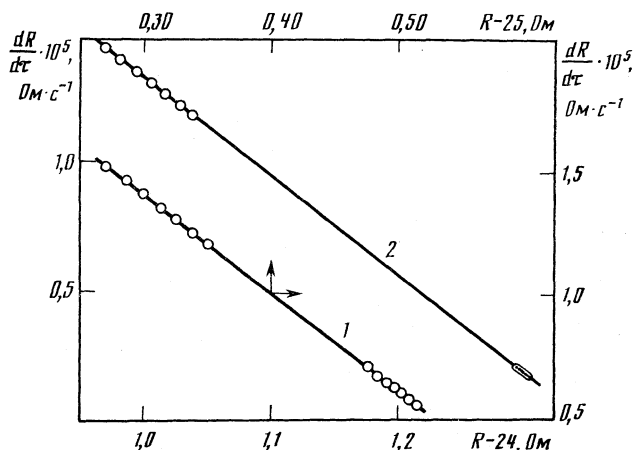


Рис. 2. Зависимости хода от температуры для малоинерционного термометра

Хорошо видно, что при описании параболой знаки невязок вдоль всей кривой распределены достаточно равномерно, в то время как при описании прямой явно видна выпуклость, обращенная вверх. В табл. 1 приведены также аналогичные данные, полученные с термометром, у которого постоянная времени составляла 3 с в спокойной воде. Хорошо видно упоминавшееся смещение (хотя оно было во много раз меньше, чем в опыте, соответствующем рис. 1), так как и парабола и прямая пересекают каждый из участков примерно в середине. Абсолютные величины невязок также позволяют судить о качестве описания зависимости хода от температуры параболой и прямой.

Представление о том, насколько описание параболой соответствует реальной физической картине, можно также составить из приведенных в табл. 2 значений постоянной интегрирования θ , вычисленной для всех экспериментальных точек начального и конечного периодов. Ее постоянство (особенно в начальном периоде, где точность измерений хода выше) не нуждается в комментариях.

При вычислениях подъема в качестве температур начала и конца главного периода брались значения, вычисленные по уравнению (3) с усредненными константами интегрирования. Поправка на теплообмен вычислялась интегрированием значений хода в главном периоде, рассчитанных по уравнению (2).

В табл. 3 приведены тепловые значения, полученные в серии из пяти измерений при разных способах обработки (продолжительность главного периода всюду 1 ч). Тот факт, что при обработке по параболе удлинение начального и конечного периодов приводит к увеличению точности, а при расчете по общепринятой схеме наблюдается обратная картина, служит дополнительным подтверждением того, что обработка по параболе лучше соответствует истинной физической природе процесса, происходящего в калориметре.

Интересно также отметить следующий факт. До описанной серии был проведен один опыт с тем же термометром в области температур, лежащей более чем на 1,5 К ниже той, в которой проводилась серия (перепад температур между оболочкой и калориметром в начале этого опыта со-

Невязки при описании зависимости хода от температуры ($\cdot 10^{-9}$)

Малоинерционный термометр		Термометр с постоянной времени 3 с		Малоинерционный термометр		Термометр с постоянной времени 3 с	
Парабола	Прямая	Парабола	Прямая	Парабола	Прямая	Парабола	Прямая
начальный ход				конечный ход			
-2,3	-24	-1,7	-22	-6,3	-4,3	-11	-9,0
3,0	-9,7	-2,7	-15	-4,9	-4,0	-5,8	-4,6
-0,99	-5,6	2,2	-2,2	-0,65	-0,74	-2,2	-2,2
-1,4	1,4	1,2	3,9	2,1	0,9	1,3	0,16
0,65	9,8	0,18	9,0	-1,6	-3,7	4,5	2,3
-1,0	14	1,4	16	2,0	-1,1	5,9	2,5
2,7	23	0,56	20	8,7	4,6	6,7	2,3

Таблица 2

Значения постоянной интегрирования в начальный (θ_n) и конечный (θ_k) периоды, с

θ_n	θ_n	θ_n	θ_k	θ_k	θ_k
101418,4	101418,5	101418,1	141220,2	141229,3	141224,3
101418,4	101418,7	101418,5	141218,6	141226,2	141226,4
101418,5	101418,4	101418,0	141222,6	141225,9	141230,8
Среднее		101418,4			141224,9

Таблица 3

Тепловые значения при разных способах расчета, Дж·Ом⁻¹

q_1	q_2	q_3	q_2'	q_1'
120 263	120 218	120 273	120 259	120 240
120 264	120 249	120 259	120 237	120 199
120 273	120 265	120 270	120 251	120 212
120 261	120 248	120 256	120 235	120 201
120 269	120 256	120 267	120 252	120 215
120 266±6	120 247±22	120 265±9	120 247±13	120 213+20

Обозначения: q_1 — значения, полученные при обработке по параболе с двухчасовыми начальным и конечным периодами, q_2 — аналогичные результаты при ограничении длительности начального и конечного периодов одним часом, значения q_3 получены так же, как и q_1 , но без использования сглаженных температур начала и конца главного периода; q_1' и q_2' — значения, полученные по общепринятой схеме соответственно с двух- и одночасовыми начальными и конечными периодами.

ставлял ~ 5 К). Несмотря на столь неблагоприятные условия (поправка на теплообмен составила $\sim 15\%$ от подъема) было получено тепловое значение 120239 Дж·Ом⁻¹, из которого внесением поправки на увеличение теплоемкости калориметра с ростом температуры ($\sim 0,01\%$ на 1 К) получается величина 120258 Дж·Ом⁻¹, что практически вписывается в серию.

В дальнейшем термометр был заменен на другой, аналогичный первому, но более надежной конструкции. В проведенной с ним серии определений теплового значения получена величина 119089 ± 5 Дж·Ом⁻¹. Следует отметить, что реализованная точность 0,004% является в сущ-

ности предельной для нашей установки, так как ошибка при взвешивании воды в 0,1 г уже дает погрешность 0,003%; кроме того, электрическая энергия измерялась с помощью потенциометров класса 0,001 и 0,002, что также налагает определенные ограничения на точность калориметрических измерений.

Из изложенного следует, что применение малоинерционного термометра особенно в сочетании с обработкой по параболе является эффективным средством увеличения точности калориметра.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Скуратов С. М., Колесов В. П., Воробьев А. Ф.* Термохимия. Ч. II. М.: Изд-во МГУ, 1966. С. 18.
2. VII Всесоюзн. конф. по калориметрии (расширенные тезисы докладов). Черногловка, 1977. С. 467.
3. *Олейник Б. Н.* Точная калориметрия/2-е изд. перераб. М.: Изд-во стандартов, 1973. С. 75, 92.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
13.VII.1987

УДК 536.653.001.57

ИССЛЕДОВАНИЕ МНОЖЕСТВЕННОСТИ РЕШЕНИЯ УРАВНЕНИЯ ВИЛЬСОНА ДЛЯ ЭНТАЛЬПИЙ СМЕШЕНИЯ БИНАРНЫХ РАСТВОРОВ

Орлова Е. В., Жванецкий И. Б., Платонов В. М.

Установлено существование множественности решения обратной задачи тепловых эффектов смешения бинарных растворов для уравнения Вильсона при использовании данных в двух экспериментальных точках. Показано, что максимальное число решений для растворов с эндотермическим эффектом смешения — четыре, а с экзотермическим — пять. Приведен анализ достоверности описания экспериментальной зависимости энтальпий смешения от концентрации раствора математическими моделями, содержащими различные корни уравнения Вильсона.

Ранее [1] было показано, что уравнение Вильсона описывает различные виды зависимости энтальпий смешения h^e от концентрации раствора X . При этом, однако, не рассматривался вопрос о множественности решения обратной задачи тепловых эффектов смешения (ОЗТЭС), который имеет важное значение, поскольку существование такой множественности обуславливает получение нескольких моделей для описания экспериментальной зависимости $h^e(X)$ в рамках одного и того же уравнения раствора. Нахождение только одного из возможных решений не гарантирует того, что полученное с его помощью описание $h^e(X)$ будет наилучшим. В связи с этим данная работа посвящена определению возможного числа решений ОЗТЭС бинарного раствора для уравнения Вильсона по двум экспериментальным точкам, обоснованию выбора положения таких точек в концентрационном интервале и анализу достоверности описания экспериментальной зависимости $h^e(X)$ полученными моделями.

Выбор базовых точек. Два экспериментальных значения h^e при известных концентрациях раствора $x_{(1)}$ и $x_{(2)}$ и температуре T являются минимальной базовой информацией для определения параметров Вильсона решением системы уравнений

$$H_{(i)} = \frac{h_{(i)}}{RT} = x_{1(i)}x_{2(i)} \left(\frac{\Lambda_1 G_1}{x_{1(i)}\Lambda_1 + x_{2(i)}} + \frac{\Lambda_2 G_2}{x_{1(i)} + x_{2(i)}\Lambda_2} \right), \quad (1)$$

где $(i) = 1, 2$ — номера экспериментальных точек; $\Lambda_1 = (Y_1/Y_2) \times \text{Херр}(-G_1/RT)$ и $\Lambda_2 = (Y_2/Y_1) \text{херр}(-G_2/RT)$ — параметры уравнения Вильсона; Y_1 и Y_2 — мольные объемы компонентов раствора (в дальнейшем для простоты анализа мольные объемы компонентов принимаются равными, однако это допущение не влияет на существо изложенного метода); R — газовая постоянная. Очевидно, что базовые точки следует выбирать таким образом, чтобы обеспечить наименьшие погрешности расчета параметров. Погрешности параметров оценим по формуле

$$\Delta\Lambda = |\Delta\Lambda_1| + |\Delta\Lambda_2| = \left(\sum_i \Delta H_{(i)} \sum_k |\Psi_{ik}| \right) / \{ \det |\Psi_{ik}| \}, \quad (2)$$

где $\Psi_{ik} = \partial H_{(i)} / \partial \Lambda_k$, $\Delta H = \Delta h^e / RT$.

Погрешности параметров $\Delta\Lambda$ зависят как от точности эксперимента по определению ΔH , так и от положения базовых точек в концентрационном интервале. Погрешности калориметрического эксперимента зависят от применяемой методики, типа прибора, точности дозировки компонентов и других факторов. Зависимость величин ΔH от концентрации раствора неодинакова при различных способах получения данных по энтальпийным смещения и без специальных исследований может быть охарактеризована только качественно. В общем случае очевидно возрастание погрешности на концах концентрационного интервала из-за неточности дозировки, а также при приближении к порогу чувствительности прибора. В ряде методик возможно увеличение погрешности при измерении больших тепловых эффектов. Но, как правило, значение ΔH меняется в ограниченных пределах, и поэтому для обоснования выбора базовых точек достаточно определить концентрации, соответствующие минимуму зависимости $[\Delta\Lambda/\Delta H]/(X)$.

Анализ этой зависимости проведем на примере случая, когда параметры Вильсона равны между собой, а концентрации, при которых измеряются энтальпийные смещения, симметричны относительно эквимолярной точки: $x_1=x_{1(1)}=x_{2(2)}$ и $x_2=x_{2(1)}=x_{1(2)}$, а максимальные экспериментальные погрешности энтальпий смещения равны по абсолютной величине: $|\Delta H_{(1)}| = |\Delta H_{(2)}|$. Тогда, после подстановки величины Ψ_{ik} в выражение (2) и деления правой и левой части на ΔH , получим

$$\Delta\Lambda/\Delta H = 2 \left/ \left(x_1 x_2 |x_1 - x_2| \left\{ \left| \frac{[x_1 x_2 (1-\Lambda)^2 - \Lambda^2] \ln \Lambda}{[x_1 x_2 (1-\Lambda)^2 + \Lambda]^2} + \frac{1-\Lambda}{x_1 x_2 (1-\Lambda)^2 + \Lambda} \right\} \right| \right). \quad (3)$$

Можно показать, что функция, заключенная в фигурные скобки, монотонна и не принимает нулевых значений. В то же время функция $\theta = x_1 x_2 |x_1 - x_2|$ имеет экстремумы при $x_1=0,21$ и $x_1=0,79$, а также принимает нулевые значения в эквимолярной точке и на концах концентрационного интервала. Вследствие этого, логично предположить, что именно она определяет характер изменения погрешности расчета параметров уравнения Вильсона от концентрации базовых точек. Действительно, нулевым значениям θ соответствует бесконечное возрастание отношения $\Delta\Lambda/\Delta H$, а, следовательно, и погрешности $\Delta\Lambda$, в то время как наименьшие значения $\Delta\Lambda/\Delta H$, вероятнее всего, будут группироваться в окрестности максимумов функции θ . Чтобы проверить справедливость такого допущения, были рассчитаны зависимости $[\Delta\Lambda/\Delta H](X)$ для разных наборов параметров, причем рассматривались не только случаи $\Lambda_1=\Lambda_2$, но и $\Lambda_1 \neq \Lambda_2$.

Графики этих зависимостей при $x_1 < 0,5$ представлены на рис. 1 (очевидно, что при $x_1 > 0,5$ соответствующие зависимости симметричны приведенным). Из рисунка следует, что минимальные значения отношения $\Delta\Lambda/\Delta H$ для всех рассмотренных наборов параметров действительно группируются в окрестности $x_1=0,2 \div 0,3$. Погрешность экспериментального определения величины h^e при таких концентрациях также не должна быть слишком большой, поскольку точки достаточно удалены от концов концентрационного интервала. Поэтому в дальнейшем при анализе вопроса о множественности решения ОЗТЭС будем использовать значения h^e при $x_1=0,2 \div 0,3$ и $x_2=0,7 \div 0,8$.

Определение числа решений ОЗТЭС. Вопрос о множественности решения ОЗТЭС обусловлен нелинейностью уравнений (1). Эта система может решаться неоднозначно, так как существует зависимость $F(\Lambda)=0$, удовлетворяющая условию $\det(\Psi_{ik})=0$. Зависимость F связывает значения па-

Рис. 1. Зависимость $[\Delta\Lambda/\Delta H]/(X)$ для параметров Вильсона от выбора экспериментальных данных при решении ОЗТЭС, $x = -x_{1(1)} = x_{2(2)}$, кривые получены для следующих наборов параметров: $\Lambda_1 = \Lambda_2 = 1,1$ (1), $\Lambda_1 = \Lambda_2 = 0,9$ (2), $\Lambda_2 = 2$ и $\Lambda_2 = 5$ (3), $\Lambda_1 = -0,5$ и $\Lambda_2 = 0,9$ (4), $\Lambda_1 = \Lambda_2 = 0,5$ (5), $\Lambda_1 = \Lambda_2 = 2$ (6), $\Lambda_1 = \Lambda_2 = 0,1$ (7)

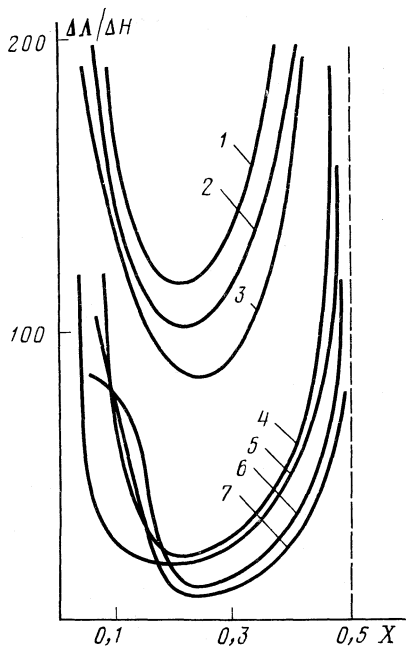


Рис. 1

Рис. 2. Определение максимального числа решений ОЗТЭС. Сплошной линией обозначены кривые относительных экстремумов F , пунктиром — Φ_1 при $H_{(1)} = -0,8$ (1), 0 (2), 1 (3), 1,2 (4)

Рис. 3. Области энталпий смешения с различным числом решений ОЗТЭС, число решений в областях обозначено цифрами

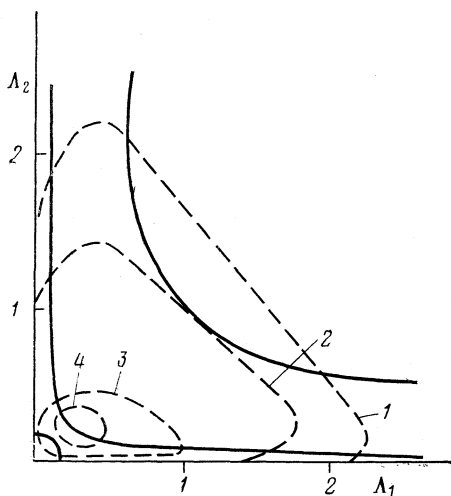


Рис. 2

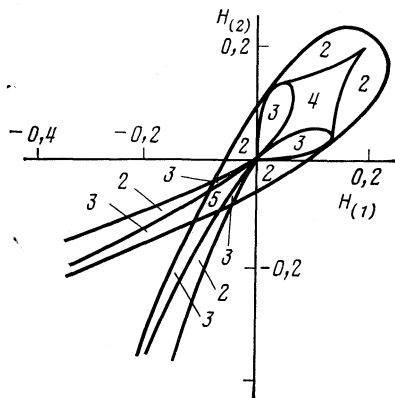


Рис. 3

раметров, которым соответствуют экстремумы одной из функций $H(\Lambda)$ при фиксированном значении другой.

Для определения возможного числа решений ОЗТЭС найдем в плоскости $\Lambda_1\Lambda_2$ точки пересечения кривой относительных экстремумов $F(\Lambda) = 0$ и кривой $\Phi_{(1)}(\Lambda, H_{(1)})$, выражающей связь между параметрами при заданном значении H_1 , т. е. определим число экстремумов $H_2(\Lambda)$ при фиксированном значении H_1 . Графики F и $\Phi_{(1)}$ представлены на рис. 2, из рассмотрения которого следует, что число пересечений F и $\Phi_{(1)}$ зависит от знака и величины H_1 . Кривые для $H_{(1)} > 0$ замкнуты и имеют четыре (ма-

лые значения энтальпии смешения) или две (большие значения энтальпий смешения) точки пересечения с кривой F . Следовательно, для них определены соответственно четыре или две области существования различных решений ОЗТЭС. Если $H_{(1)} < 0$, то кривые $\Phi_{(1)}$ разомкнуты и имеют четыре точки пересечения с F и, следовательно, возможно пять решений ОЗТЭС. Таким образом, максимальное число решений ОЗТЭС для уравнения Вильсона — четыре для растворов с эндотермическим эффектом смешения и пять — с экзотермическим.

Очевидно, что максимальное число решений реализуется не для любых значений h^e , поэтому рассмотрим области, соответствующие различному числу решений ОЗТЭС в плоскости $H_{(1)}H_{(2)}$. Эти области ограничены:

— значениями энтальпий смешения на границе области определения параметров, т. е. $H_{(1)}$ и $H_{(2)}$ при $\Lambda_1=0$ и $\Lambda_2 \neq 0$ и $H_{(1)}$ и $H_{(2)}$ при $\Lambda_1 \neq 0$ и $\Lambda_2=0$;

— значениями энтальпий смешения при Λ_1 и Λ_2 , удовлетворяющих $F(\Lambda)=0$.

Такие области для значений H , полученных при $x_{(1)}=0,2$ и $x_{(2)}=0,8$, представлены на рис. 3, из которого видно, что однозначное решение ОЗТЭС возможно только для растворов с достаточно большим по абсолютной величине экзотермическим эффектом смешения (порядка 60 и более кал/моль при указанных концентрациях). Максимальное число решений реализуется для растворов с экзотермическим эффектом смешения менее 60 кал/моль, а с эндотермическим — во всех случаях, кроме тех, которые относятся к областям, примыкающим к граничным значениям H . Для растворов с эндо-экзотермическим эффектом смешения всегда получим два корня. Таким образом, множественность решения ОЗТЭС бинарных растворов для уравнения Вильсона представляет собой скорее правило, чем исключение и, значит, весьма существен вопрос о выборе решений, обеспечивающих достоверное описание экспериментальной зависимости $h^e(X)$.

Анализ достоверности описания $h^e(X)$ посредством моделей, полученных в результате решения системы уравнений Вильсона. Для проведения такого анализа воспользуемся методом, подробно изложенным в [2]. Тогда применительно к рассматриваемой проблеме критерий достоверности формулируется следующим образом: описание достоверно, если пересекаются экспериментальные и расчетные интервальные значения энтальпий смешения в контрольной точке. Под интервальными значениями \mathcal{H} понимаются интервалы возможных значений h^e (при некоторой концентрации X), ограниченные величинами соответствующих максимальных абсолютных погрешностей Δh^e , т. е. $\mathcal{H}^{(к)э} = h^{e(к)э} \pm \Delta h^{e(к)э}$ и $\mathcal{H}^{(к)р} = h^{e(к)р} \pm \Delta h^{e(к)р}$, где индексы (б) и (к) относятся соответственно к базовым и контрольным данным, а индексы «э» и «р» — к экспериментальным и расчетным величинам. Если экспериментальные погрешности в базовых точках равны по абсолютной величине, то расчетную погрешность в контрольной точке можно определить как $\Delta h^{e(к)р} = \varphi_6^к \Delta h^{e(б)э}$, где $\varphi_6^к$ — фактор возрастания максимальной погрешности при переходе от базовых данных к контрольным [2].

В тех случаях, когда условию достоверности отвечает несколько моделей, полученных для описания экспериментальной зависимости $h^e(X)$, наиболее предпочтительной является та, которой соответствует наименьшая погрешность описания $\Delta h^{e(к)э}$ в контрольной точке. В соответствии с [2], погрешность описания определим как $\Delta h^{e(к)э} = \Delta h^{e(к)э} + |h^{e(к)р} - h^{e(к)э}|$.

В качестве контрольной точки примем h^e при $x_1=0,5$, поскольку такой

Раствор	Базовые данные		Решения ОЗТЭС			Контрольные данные			
	$x_{(1)}$, мол. доли	h^e (б) ^э , кал/моль	Номер решения	Λ_1	Λ_2	$H^{(к)э}$, кал/моль	$H^{(к)р}$, кал/моль	Δh^e (к) ^о , кал/моль	
I	0,297	21,2	I	1,0001	0,8186	26,7±1,0	26,4±1,3	1,3	
	0,806	17,6	II	0,8449	0,0013				25,2±1,2
			III	0,0082	0,0052				12,7±1,0
II	0,2877	-4,4	I	0,6343	1,3916	-4,4±1,0	-4,8±1,2	1,4	
	0,6714	-3,4	II	0,0007	1,0443				-4,8±1,2
III	0,8	-9,53	I	1,6071	0,4246	-12,0±1,0	-11,0±2,7	2,0	
	0,1	1,98	II	1,1275	0,0030				-13,7±1,8

выбор позволяет достаточно полно характеризовать вид экспериментальной зависимости энтальпии смешения от концентрации раствора: действительно, на краях концентрационного интервала энтальпии равны нулю, а промежуточные точки $x_{(1)}=0,2\div 0,3$ и $x_{(1)}=0,7\div 0,8$ использованы для расчета параметров модели.

Используем результаты проведенных исследований при моделировании реальных растворов: I — бензол — четыреххлористый углерод (эндотермический эффект смешения), II — толуол — четыреххлористый углерод (экзотермический эффект смешения), и III — метилэтилкетон — бензол (эндотермический эффект смешения). Принято, что $\Delta h^{e(б)э} = \Delta h^{e(к)э} = 1$ кал/моль. Необходимая экспериментальная [3] и расчетная информация представлена в таблице. Для раствора I найдено три решения ОЗТЭС, а для растворов II и III — по два. Для каждого из этих решений рассчитаны интервальные значения энтальпий смешения в контрольных точках. Сопоставление расчетных интервальных значений с соответствующими им экспериментальными показывает, что условие достоверности описания экспериментальных зависимостей $h^e(X)$ выполняется для всех полученных решений уравнения Вильсона, кроме корня III для раствора I.

Сравнение величин погрешностей описания $\Delta h^{e(к)о}$ для рассматриваемых примеров (см. таблицу) позволяет отдать предпочтение корню I для описания зависимости $h^e(X)$ раствора I и корню I для раствора III. Для раствора II оба корня обеспечивают равноценное описание зависимости $h^e(X)$. Так как погрешности $\Delta h^{e(к)о}$ для обоих корней равны, то предпочесть какой-либо один на основании исследования данных только по энтальпиям смешения невозможно.

Таким образом, в результате проведенного исследования установлено, что для уравнения Вильсона типична множественность решения ОЗТЭС бинарных растворов по двум экспериментальным точкам. Обоснован выбор базовых точек в концентрационном интервале. Предложен способ анализа достоверности описания экспериментальной зависимости энтальпий смешения от концентрации раствора путем сопоставления расчетных и экспериментальных интервальных значений \mathcal{H} в контрольной точке.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жванецкий И. Б. и др. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 10. С. 2460.
2. Орлова Е. В. и др. // Теорет. основы хим. технологии. 1988. Т. 22. № 5. С. 613.
3. Белоусов В. П., Морачевский А. Г. Теплоты смешения жидкостей. Справочник. Л.: Химия, 1970. 256 с.

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила в редакцию
23.IX.1987

УДК 536.7

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДАМИ КВАНТОВОЙ ХИМИИ II. ОБОСНОВАНИЕ ПРИБЛИЖЕНИЙ МЕТОДА

Шибанов А. Ю., Пузанов Ю. В.

На примере углеводородов различного строения проиллюстрирована правомочность предположений, сделанных при формулировании упрощенного варианта метода реакций разделения групп (РРГ) для получения энтальпий образования из их полных энергий, рассчитанных в неэмпирическом варианте приближения Хартри—Фока. Показана, в частности, возможность пренебрежения изменением энергии нулевых колебаний и теплоемкости молекул в ходе РРГ. Отмечена достаточность базиса 3–21 ГФ для корректного расчета энтальпии образования ненапряженных углеводородов. Приведены полные энергии всех «молекул-фрагментов», необходимых для составления РРГ для углеводородов любого строения, в случае наиболее распространенных базисных наборов.

В предыдущем сообщении [1] сформулирован упрощенный вариант применения реакций разделения групп (РРГ) для получения термодинамических данных из полных энергий E_t , рассчитанных в рамках неэмпирического метода Хартри—Фока, и отмечен ряд преимуществ предложенного подхода перед существующими. При этом было сделано несколько допущений, корректность которых лишь декларировалась, но не доказывалась на фактическом материале. В настоящей работе правомочность сделанных упрощений иллюстрируется на примере углеводородов различного строения. Выбор этой группы соединений связан с двумя основными обстоятельствами. Во-первых, по углеводородам имеется значительное количество надежно определенных энтальпий образования $\Delta_f H^\circ$ при различных температурах, теплоемкостей, энтропий, что составляет основное содержание компендиумов термодинамической информации (см., например, [2]). Во-вторых, на подобных соединениях, как правило, тестируется пригодность методов квантовой химии для расчета величин $\Delta_f H^\circ$ [3–6]. (В названных работах представлено большое число значений E_t для различных базисных наборов (БН).)

Предваряя обсуждение данных расчетов, приведем табл. 1, которая содержит значения E_t для наиболее распространенных БН и экспериментальные величины $\Delta_f H^\circ$ всех углеводородных «молекул-фрагментов», необходимых для построения РРГ по методике [1]. Рассчитав энергии E_t исследуемой молекулы и имея данные табл. 1, можно получить значение $\Delta_f H^\circ$ любого углеводорода.

Первое из упрощений, внесенных нами в РРГ, касается учета поправок на изменение в ходе реакции энергии нулевых колебаний (ЗРЕ) и теплоемкости ($\Delta_f H_0^{298}$). По ряду углеводородов, для которых известны величины названных характеристик, мы использовали последние для уточне-

Таблица 1

Полные энергии (E_t , а.е.) и экспериментальные [2] значения $\Delta_f H^\circ$, кДж/моль, простейшие углеводородов

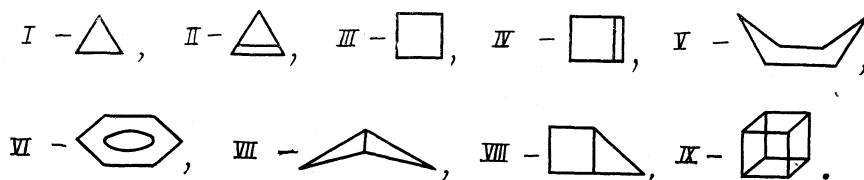
Углеводород	3—21 ГФ	4—21 ГФ	4—31 ГФ	6—31 ГФ	6—31 ГФ *	$\Delta_f H^\circ$
CH_3CH_3	78,7939	79,0665	79,1159	79,1968	79,2288	-84,0
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	117,6133	118,0220	118,0938	118,2160	118,2637	-104,5
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_3$	156,4344	156,9782	157,0726	157,2335	157,2990	-134,5
$\text{C}(\text{CH}_3)_4$	195,2567	195,9348	196,0514	196,2529	196,3338	-167,4
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	77,6010	77,8709	77,9222	78,0045	78,0317	52,2
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	116,4240	116,8309	116,9051	117,0283	117,0715	20,2
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	155,2472	155,7908	155,8875	156,0514	156,1106	-16,9
$\text{CH}\equiv\text{CH}$	76,3960	76,6649	76,7114	76,7928	76,8218	228,0
$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$	115,2254	115,6278	115,7013	115,8235	115,8643	186,6
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$	115,2199	115,6206	115,6988	115,8215	115,8611	190,6

Таблица 2

Влияние учета поправок (А — значения без поправок, Б — с поправками) на точность неэмпирического расчета $\Delta_f H^\circ$, кДж/моль

Углеводород	ΔZPE	$\Delta \Delta H_0^{298}$	$\Delta_f H_{\text{экс}}$	$\Delta_f H^\circ$ расчет 6—31 ГФ *	
				А	Б
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	2	-2	-126	-125	-125
$\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	-2	0	109	109	108
I	-9	4	53	57	52
II	-16	4	277	268	255
III	-7	3	28	28	24
IV	-10	4	157	169	163
V	1	2	-123	-122	-119
VI	-8	2	83	71	65
VII	-25	8	217	228	211
VIII	-7	-3	158	153	143
IX	-52	16	622	593	557

ния результатов расчета (базис 6—31 ГФ*, табл. 2). В табл. 2:



Из рассмотрения табл. 2 следует, что лишь в четырех из 11 случаев учет членов ΔZPE и $\Delta \Delta H_0^{298}$ приводит к сближению расчетных и экспериментальных данных. Для ациклических соединений рассматриваемый эффект пренебрежимо мал; для случаев бензола, кубана и циклопропана откорректированная величина $\Delta_f H^\circ$ значительно отклоняется от эксперимента. Таким образом, заключаем, что без какого-либо умаления точности можно в методике РРГ пренебречь поправками на энергию нулевых колебаний и изменение теплоемкости.

Второе допущение касается отказа от учета валентного состояния атомов первого окружения при составлении РРГ для ненасыщенных соеди-

нений. При его введении мы в первую очередь стремились к простоте вида РРГ и минимально возможному числу необходимых «молекул-фрагментов»: Действительно, отказ от допущения привел бы к введению в число реперных таких молекул, как $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$, $(\text{H}_3\text{C})_2\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ и ряда других. Соответственно значительно более громоздкими стали бы РРГ. Для некоторых углеводов РРГ имеют следующий вид:

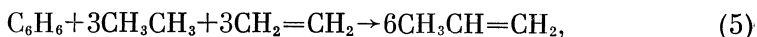
циклопропен



метиленциклопропан



бензол



Что касается точности расчетов, то некоторые из результатов приведены в табл. 3. Из представленных данных следует, что усложнение РРГ лишь в одном случае из трех приводит к некоторому уточнению результатов (циклопропен). Для метиленциклопропана и бензола учет второго окружения приводит к большему расхождению с экспериментом (3–9 кДж/моль). Таким образом, упрощение и формализация РРГ в целом не приводят к потере точности предсказаний.

Далее коснемся вопроса о влиянии последовательного расширения БН на точность вычисления величин $\Delta_f H^\circ$. В таблицах работы [1] нами не разделялись результаты расчетов, выполненных в различных вариантах двухэкспонентного базиса; правомочность такого подхода не вполне очевидна (например, базисные наборы 3–21 ГФ и 6–31 ГФ существенно различаются по длине разложения). Для выяснения этого вопроса проведен регрессионный анализ данных об изменении E_i при расширении БН для соединений с различным числом атомов углерода и водорода (базисы 3–21, 4–21, 4–31, 6–31 ГФ; 20–30 точек в каждой паре). Во всех случаях найдена удовлетворительная линейная зависимость со средним отклонением 6 кДж/моль.

Таким образом, предположение о том, что изменение длины разложения в рамках БН одного типа не оказывает существенного влияния на результаты вычисления энтальпий $\Delta_f H^\circ$, оказывается оправданным. Если говорить о принципиальном расширении БН за счет включения функций d -типа, то, естественно, для напряженных соединений, где базис такого типа позволяет значительно лучше передать особенности электронного строения, наблюдается большее парциальное отклонение энергии E_i , чем для соединений без напряжения. Однако для выборки углеводов, не содержащей трех- и четырехчленных циклов (25 молекул, величина E_i (6–31 ГФ*) – E_i (4–31 ГФ) также хорошо аппроксимируется линейной зависимостью от состава, как и в вышеописанном случае sp -базисов. Из сказанного явствует, что уже наиболее экономичный из двухэкспонентных базисов – набор 3–21 ГФ – является достаточным для вполне корректного расчета величин $\Delta_f H^\circ$ ненапряженных углеводородных молекул.

В заключение коснемся вопроса о возможности использования модельной геометрии для корректного расчета величин E_i . Для молекул описы-

Таблица 3

Точность расчета $\Delta_f H^\circ$, кДж/моль, ненасыщенных циклов для различных РРГ (базис 6-31 ГФ*)

Углеводород	$\Delta_f H^\circ_{\text{экс}}$	Вид РРГ	$\Delta_f H^\circ_{\text{расч}}$	$\Delta \Delta_f H^\circ$
C ₃ H ₄	277,1	(1)	271,1	6,0
		(2)	280,0	2,9
C ₄ H ₆	200,4	(3)	195,0	5,4
		(4)	185,8	14,6
C ₆ H ₆	82,9	(5)	71,1	11,8
		(6)	68,0	14,9

ваемой группы он решается просто: достаточно оптимизировать структуру в рамках небольшого БН (или даже воспользоваться экспериментальными или другими близкими к оптимальным структурными данными) и в этом приближении рассчитать значения E_i . Ошибка в определении этой величины не выйдет из предела 2-6 кДж/моль (а для подавляющего большинства молекул - 1 кДж/моль); примеры такого рода приведены в статьях Уайберга [3, 4]. Однако мы не можем согласиться с их автором относительно трактовки этого явления: в [5] говорится о близости оптимальных геометрий для базисных наборов 4-31 ГФ и 6-31 ГФ* как об основной причине малого изменения величины E_i . При этом в литературе имеются факты, когда значительное различие в молекулярной геометрии приводит к незначительному энергетическому эффекту (так, в молекуле 1,1,1-пропеллана переход от базисного набора 4-31 ГФ к 6-31 ГФ* выражается в уменьшении длин связей на 0,05-0,1 Å, отличие же в энергиях 6-31 ГФ* для этих геометрических моделей составляет лишь 6 кДж/моль [7]).

Приведенный пример представляет собой крайний случай чрезвычайно больших изменений длин связей и наибольшего энергетического эффекта. По нашему мнению, причина кроется в особенности строения поверхности потенциальной энергии углеводородных молекул вблизи минимума - ее почти плоском характере по отношению к изменению длин связей (валентные и поворотные углы меняются при варьировании БН меньше). Мы склонны связывать указанную черту строения ППЭ с малым разделением зарядов в углеводородных молекулах. В дальнейших статьях будет показано, что в молекулах с полярными заместителями эффект неоптимальной геометрии значителен, а в некоторых случаях будет иметь критическое значение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шибаяев А. Ю., Пузанов Ю. В. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. С. 600.
2. Cox J. D., Pilcher G. Thermochemistry of organic and organometallic compounds. 2nd. ed. N. Y.-L.: Acad. Press, 1976. 693 p.
3. Wiberg K. B. // J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 1227.
4. Ibrahim M. R., Schleyer P. V. R. // J. Comp. Chem. 1985. V. 6. P. 157.
5. Wiberg K. B. // J. Org. Chem. 1985. V. 50. P. 5285.
6. Disch R. L., Shulman J. M., Sabio M. L. // J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 1904.
7. Wiberg K. B., Dailey W. P., Walker F. H. et al. // Ibid. 1985. V. 107. P. 7247.

Поступила в редакцию
9.XII.1987

УДК 532.73

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСТВОРЕНИЯ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ

Горичев И. Г., Духанин В. С., Горшенина В. Ф.

В соответствии с топохимической моделью Б. Дельмона рассчитаны кинетические параметры, лимитирующие скорость растворения гематита и магнетита в серной кислоте. Показано, что константы образования активных центров k_g и константы растворения в каждом активном центре k_i зависят от концентрации кислоты. Установлено, что скорость растворения оксидов железа в каждом активном центре не зависит от стехиометрического состава оксидов. Различие в скоростях растворения гематита и магнетита в кислотах объяснено различным количеством возникающих на их поверхности активных центров.

Известно [1–6], что скорость растворения оксидов металлов в кислотах определяется количеством активных центров на их поверхности, однако механизм формирования и растворения этих зародышевых центров еще недостаточно изучен. В данной работе с использованием топохимической модели на поверхности твердого тела, предложенной Б. Дельмоном [7], исследовалась кинетика образования и растворения активных центров при контакте гематита и магнетита с водным раствором серной кислоты.

Экспериментальная часть

Объектами исследования служили однородные фракции гематита марки «ос.ч.» с размером частиц $R_0=140\div 150$ мкм и магнетита марки «х.ч.» с $R_0=80\div 100$ мкм. Навеску 0,5 г соответствующего оксида вводили в термостатированный реакционный сосуд, содержащий 1,0 л водного раствора серной кислоты заданной концентрации.

Для устранения диффузионных затруднений водно-дисперсную смесь перемешивали со скоростью вращения мешалки 400–500 об/мин. Опыты проводили при $20\pm 1^\circ\text{C}$. В работе использовали обескислороженные системы, так как содержание кислорода в растворах снижает скорость растворения магнетита [8], для чего в течение 1,5 ч до введения оксидных порошков через растворы барботировали водород.

Концентрацию ионов железа в пробах фильтрата, периодически отбираемых из реакционного сосуда через шоттовский фильтр № 4, определяли фотоколориметрическим методом с использованием в качестве индикатора *o*-фенантролина [9].

Обсуждение результатов

В соответствии с моделью Б. Дельмона [7], выбор которой неоднократно обсуждался в литературе [10, 11], скорость растворения оксидов железа в кислотах определяется двумя кинетическими параметрами: k_g и k_i . Постоянная k_g характеризует скорость возникновения активных зародышевых центров, а константа k_i — скорость растворения оксида в каждом образовавшемся центре.

Согласно [7], зависимость между долей растворенного оксида α и при-

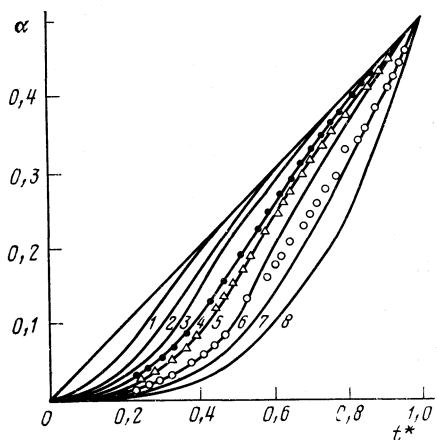


Рис. 1

Рис. 1. Зависимости доли растворенного в серной кислоте гематита от приведенного времени $t^* = (t - t_e) / (t_{0,5} - t_e)$ при $c_{H_2SO_4} = 5,68$ (I), 1,10 (II), 0,37 н. (III) и $A = 0,01$ (I), 0,05 (2), 0,10 (3), 0,30 (4), 0,40 (5), 1,00 (6), 5,00 (7), 10,00 (8)

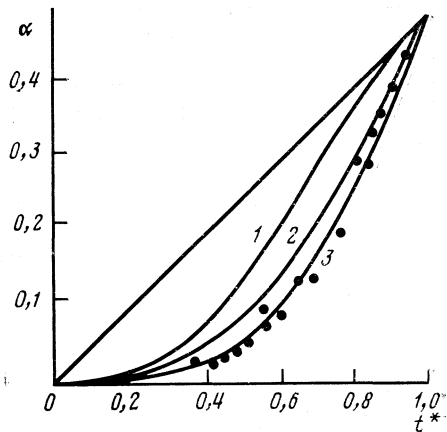


Рис. 2

Рис. 2. Зависимости доли растворенного в серной кислоте магнетита от приведенного времени t^* при $c_{H_2SO_4} = 10,30; 7,82; 3,86; 2,44$ н. и $A = 5000$ (I), 1000 (2), 300 (3)

Рис. 3. Зависимости, построенные в координатах $\lg k_i - \lg c_{H_2SO_4}$, для Fe_2O_3 (I) и Fe_3O_4 (2)

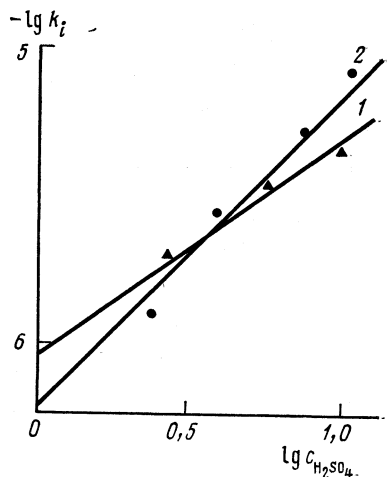


Рис. 3

веденным временем τ выражается уравнением

$$\alpha = 1 - (1 - \tau)^3 - 3 \int_0^\tau (1 - \xi)^2 \exp\left(-\frac{A}{12} \frac{\tau^3 - 3\xi^2\tau + 2\xi^3}{1 - \xi}\right) d\xi \quad (1)$$

Уравнение (1) не имеет аналитического решения. Для расчета кинетических параметров используют табулированные значения этой функции. Таким образом, Б. Дельмон дает вывод уравнения (1), относящегося к росту полусферических зародышей вглубь сферических частиц при постоянных скоростях образования и растворения.

Определение величин k_g и k_i осуществляли наложением экспериментальных данных, построенных в координатах $\alpha - (t - t_e) / (t_{0,5} - t_e)$ (t_e — индукционный период растворения, $t_{0,5}$ — время растворения 50% от исходной массы оксида), на сетку теоретических кривых в тех же координатах для разных значений A (рис. 1, 2).

H ₂ SO ₄ , г-экв/л	t _{0,5} · 10 ⁻³ , МИН	-t _e , МИН	(t _{0,5} - t _e) · 10 ³ , МИН	A	τ	k _i · 10 ² , СМ/МИН	k _g , СМ ⁻² · МИН ⁻¹
Гематит							
5,68	10,5	1 800	12,3	0,2	5,5	36,3	0,11
2,72	17,1	3 000	20,1	0,3	4,5	14,8	0,07
1,40	29,1	6 000	35,1	0,4	3,3	4,8	0,03
0,37	60,0	15 000	75,0	1,0	2,0	0,8	0,01
Магнетит							
10,30	0,336	165	0,501	300	0,41	81,9	195,0
7,82	0,516	300	0,816	300	0,41	50,2	120,5
3,86	1,140	465	1,605	300	0,41	25,6	61,0
2,44	2,310	1050	3,360	300	0,41	12,4	29,6

На рис. 1, 2 представлены кинетические кривые растворения гематита и магнетита в серной кислоте (точки — экспериментальные результаты при различных значениях концентрации серной кислоты, сплошные линии — графическое решение уравнения (1) при заданных значениях A). Сравнивая экспериментальные данные и теоретически рассчитанные, мы нашли значения A для исследуемых оксидов железа (при этом индукционный период вычисляли по уравнению $\alpha^{1/2} = \text{const}(t - t_e)$).

Константу скорости растворения в каждом активном центре определяли из соотношения $k_i = R_0 \tau_{0,5} / (t_{0,5} - t_e)$. Величину $\tau_{0,5}$ при $\alpha = 0,5$ находили для каждого конкретного значения A , используя уравнение (1) [7]. Константу скорости возникновения зародышей вычисляли из уравнения, приведенного в работе [7]. В таблицу включены основные кинетические параметры, характеризующие скорость растворения гематита и магнетита в серной кислоте, которые были рассчитаны в соответствии с топахимической моделью Б. Дельмона [7] при использовании данных по кинетике экспериментального процесса. Как следует из таблицы, параметр A для гематита в области исследованных концентраций серной кислоты лежит в пределах 0,2—1,0, а для магнетита $A = 300$ и не зависит от концентрации кислоты.

Скорость возникновения активных центров на поверхности магнетита значительно выше по сравнению со скоростью растворения гематита. Однако скорость растворения оксидов железа в каждом активном центре не зависит от их стехиометрического состава (о чем свидетельствует зависимость $\lg k_i - \lg c_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, показанная на рис. 3), а зависит только от концентрации кислоты: с повышением концентрации серной кислоты в растворе скорость растворения оксидов железа возрастает.

Различие в скоростях растворения твердой фазы гематита и магнетита объясняется различным количеством возникающих на их поверхности активных центров. Как было установлено ранее [6], введение в раствор ионов Fe²⁺ и H⁺ способствует увеличению количества зародышевых центров на поверхности железосодержащих соединений и поэтому интенсифицирует процесс их растворения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kametani H., Azuma K. // Trans. Metall. Soc. AIME. 1968. V. 242. P. 1025.
2. Diggle J. W. Oxides and Oxide Films. N. Y.: Marcel Dekker Inc., 1973. V. 2. P. 281.
3. Lecuire J. M. // Analysis. 1972. V. 2. P. 495.
4. Seo M., Sato N., Boshoku Gijutsu // Corr. Eng. 1975. V. 24. P. 399.

5. *Cornell R. M., Posner A. M., Quirk J. P.* // J. Appl. Chem. and Biotechnol. 1975. V. 25. P. 701.
6. *Горичев И. Г., Малов Л. В., Духанин В. С.* // Журн. физ. химии. 1978. Т. 52. № 5. С. 1195.
7. *Дельмон Б.* Кинетика гетерогенных реакций. М.: Мир, 1972. 500 с.
8. *Горичев И. Г., Духанин В. С., Киприянов Н. А.* // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 5. С. 1341.
9. *Марченко Э.* Фотометрическое определение элементов. М.: Мир, 1971.
10. *Горичев И. Г., Киприянов Н. А.* // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 11. С. 1790.
11. *Дяглова Н. М., Горичев И. Г., Духанин В. С., Малов Л. В.* // Координац. химия. 1986. Т. 12. № 1. С. 3.

Московский государственный педагогический институт им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
21.XII.1987

УДК 541.8:532.77

КРИТИЧЕСКАЯ ИЗОТЕРМА РАСТВОРА ${}^3\text{He} - \text{CO}_2$ *Мельниченко Ю. Б.*

Экспериментально исследованы формы критической изотермы (КИ) раствора ${}^3\text{He} - \text{CO}_2$ в терминах плотности раствора и концентрации гелия. Показано, что поведение раствора вдоль КИ изоморфно поведению его индивидуальных компонентов. Установлено, что КИ в терминах концентрации значительно более асимметрична, чем КИ в терминах плотности. Наблюдаемое отличие формы КИ связано с тем, что в критическом состоянии парообразования концентрация является некритическим параметром порядка раствора.

Лежащая в основе теории масштабных преобразований гипотеза об однородности термодинамических функций [1] предполагает их строгую симметрию или антисимметрию относительно критической изохоры. Такими свойствами идеальной симметрий, присущими идеализированным моделям типа модели Изинга, однако, не обладает ни одна из реальных систем. Проблема нахождения критического параметра порядка 1 бинарных растворов рассмотрена в работах [2–4]. В работе [2] теоретически, а в [3] экспериментально показано, как использование некритического параметра порядка и возникающая вследствие этого асимметрия кривой сосуществования приводят к паразитной 2β -сингулярности диаметра. Использование в качестве переменной некритического параметра порядка еще более сильно должно влиять на форму критической изотермы (КИ) раствора ввиду больших значений критического индекса КИ ($\delta=4\div 5$). Отсутствие симметрии в данном случае может в принципе воспрепятствовать применению законов симметричного скейлинга [4].

Данные о форме КИ бинарных растворов в терминах различных параметров порядка практически отсутствуют 2 . Это связано с наличием многочисленных экспериментальных погрешностей при проведении исследований: зависимость плотности и концентрации от давления получают из различных экспериментов, вследствие чего трудно обеспечить воспроизводимость температуры, количества примесей и т. д. Указанных трудностей можно избежать, изучая возникающую вследствие аномального роста сжимаемости раствора вблизи критической точки зависимость плотности ρ и концентрации x от высоты z сосуда (гравитационный эффект). Измерения ρ и x от высоты, т. е. фактически от давления, при критической температуре T_c позволяют исследовать форму критической изотермы невозмущенной системы без перезаполнения кюветы [6, 7].

Высотная зависимость плотности и концентрации вдоль КИ может быть найдена на основе масштабного уравнения состояния бинарного рас-

1 Критическим является параметр порядка, обеспечивающий наибольшую симметрию термодинамических функций в изинговском представлении бинарного раствора.

2 Нам известна единственная работа [5], в которой приведена форма КИ системы $\text{CN}_4 - \text{CF}_4$ в терминах объемной и мольной концентрации компонентов раствора.

твора [8]:

$$\Phi(T, x, p) = x\mu^*[x_c(p), T] + \psi_0(T) + |\tau(p)|^{2-\alpha}\psi[y(p)], \quad (1)$$

где Φ — изоморфный термодинамический потенциал, p — давление, T — температура, $\mu^* = \mu_1 - \mu_2$ (μ_1, μ_2 — химические потенциалы компонентов), $\psi[y(p)]$ — масштабная функция с известными асимптотиками [8], $\tau(p) = [T - T_c(p)]/T_c$, $y(p) = [x - x_c(p)]|\tau(p)|^{-\beta}$, α и β — соответственно критические индексы теплоемкости и кривой сосуществования, x_c и ρ_c — соответственно концентрация и плотность в критической точке.

Учитывая условие равновесия вещества в гравитационном поле

$$\nabla p = -\rho g, \quad (2)$$

где g — ускорение свободного падения, а также то, что по высоте сосуда $\mu^*(p, x, T) = \text{const}$, в изотермических условиях можно записать

$$\nabla x = (\partial\mu^*/\partial p)_{T, x}(\partial x/\partial\mu^*)_{p, T} \rho g = \rho^{-1}(\partial\rho/\partial x)_{p, T}(\partial x/\partial\mu^*)_{p, T} g. \quad (3)$$

Интегрируя (3), с учетом масштабного уравнения состояния (1) для критического заполнения сосуда (средняя плотность и концентрация компонентов равняются критическим) при $\tau=0$ (критическая изотерма) имеем

$$x - x_c = [(g/\rho_c R T_c D^0)(\partial\rho/\partial x)_{T, p}(z - z_0)]^{1/\delta}, \quad (4)$$

$$\rho - \rho_c = (x - x_c)(\partial x/\partial\rho)_{T, p}, \quad (5)$$

где z_0 — уровень, на котором $\rho = \rho_c$, $x = x_c$, D^0 — критическая амплитуда в скейлинговом законе для КИ индивидуальных жидкостей [1]:

$$\mu - \mu_c = D^0 \Delta\rho |\Delta\rho|^{\delta-1}. \quad (6)$$

Вводя характеристическую высоту $H_0 = p_c/\rho_c g$, где p_c — критическое давление, и нормируя уравнение (4) на критическую концентрацию, нетрудно получить

$$\Delta z = (z - z_0)/H_0 = D_x^0 \Delta x |\Delta x|^{\delta-1}, \quad (7)$$

где $D_x^0 = \rho_c x_c^{\delta} D^0 (\partial\rho/\partial x)_{T, p}^{-1}$, $\Delta x = (x - x_c)/x_c$. Аналогично из (5) имеем

$$\Delta z = D_p^0 \Delta\rho |\Delta\rho|^{\delta-1}, \quad (8)$$

где $D_p^0 = \rho_c^{\delta+1} D^0 (\partial x/\partial\rho)_{T, p}^{\delta} (\partial\rho/\partial x)_{T, p}^{-1}$, $\Delta\rho = (\rho - \rho_c)/\rho_c$.

Цель данной работы — экспериментальное изучение формы критических изотерм высотных зависимостей двух параметров порядка P системы ${}^3\text{He}-\text{CO}_2$: плотности раствора ($P = \rho$) и мольной концентрации гелия ($P = x$).

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования выбран раствор 2,46% ${}^3\text{He} + \text{CO}_2$ (здесь и далее концентрация выражена в мольных процентах). Для приготовления раствора использован ${}^3\text{He}$ (ПО «Изотоп»), а также углекислый газ, тщательно осушенный с помощью силикагелевых колонок. Исследуемый раствор конденсировали в толстостенный алюминиевый контейнер высотой 0,2 м. Двухступенчатая система термостатирования позволяла поддерживать температуру с погрешностью $\pm 3 \cdot 10^{-3}$ К. Градиент температуры по высоте контейнера, контролируемый 16-гиспайной медь-константановой термопарой, не превышал 10^{-3} К/м.

Для нахождения высотных зависимостей ρ, x использовали метод пропускания медленных нейтронов [9]. Сильная зависимость полного нейтронного сечения σ от изотопного состава гелия дает возможность варьировать отношение полных сечений взаимодействия медленных нейтронов в расчете на одну молекулу компонентов ис-

следующего раствора ($\sigma_{\text{CO}_2}/\sigma_{\text{He}}$) от $2,4 \cdot 10^{-3}$ до $12,7$ [10]. Вследствие того, что $\sigma_{\text{He}} \gg \sigma_{\text{CO}_2}$, пропускание раствора ${}^3\text{He}-\text{CO}_2$ пропорционально числу частиц ${}^3\text{He}$ (N_1), а следовательно, и его парциальной плотности $\rho_1 = N_1 M_1 / A_A$ (M_1 — молекулярная масса ${}^3\text{He}$, N_A — число Авогадро). При замене в исследуемом растворе ${}^3\text{He}$ смесью ${}^3\text{He}+{}^4\text{He}$ с процентным содержанием изотопов, обеспечивающим равенство $\sigma_{\text{CO}_2} = \sigma_{\text{He}+{}^4\text{He}}$, где $\sigma_{\text{He}+{}^4\text{He}}$ — эффективное полное сечение взаимодействия медленных нейтронов со «средней» молекулой гелия, пропускание становится пропорциональным числу частиц раствора $N = N_1 + N_2$. При наличии информации о числе частиц ${}^3\text{He}$ (N_1) и всего раствора (N) на данной высоте z , молярная концентрация ${}^3\text{He}$ на этой высоте может быть найдена по формуле

$$x(z) = N_1(z)/N(z), \quad (9)$$

а плотность раствора —

$$\rho(z) = N_A^{-1} \{N_1(z)M_1 + [N(z) - N_1(z)]M_2\}. \quad (10)$$

Значения $N_1(z)$ находили из данных по пропусканию нейтронов через контейнер, заполненный раствором 2,46% ${}^3\text{He}+\text{CO}_2$. Для определения $N(z)$ в термостатируемый объем экспериментальной установки вместе с контейнером, заполненным раствором ${}^3\text{He}+\text{CO}_2$, помещали такой же контейнер, заполненный раствором 2,4% (${}^3\text{He}+{}^4\text{He}$)+ CO_2 , содержание изотопов гелия в котором обеспечивало равенство $\sigma_{\text{CO}_2} = \sigma_{\text{He}+{}^4\text{He}}$. Значения $N(z)$ находили по пропусканию нейтронов через второй контейнер. Средняя плотность заполнения обоих контейнеров была такой, что при $T = T_c$ границе раздела фаз исчезала посередине высоты контейнеров. Концентрацию гелия и плотность раствора на различных высотах определяли соответственно по формулам (9), (10). Критические параметры раствора ($T_c = 304,613 \pm 0,007$ К, $\rho_c = 0,467 \pm 0,001$ г/см³ и $x_c = 2,38\%$) определяли по методике, подробно описанной в [11]. Система перемещения контейнера относительно узкого по высоте (10^{-3} м) пучка нейтронов позволяла получать высотные зависимости $\rho(z)$ и $x(z)$ с минимальным шагом по высоте 10^{-4} м. В области, где градиенты плотности и концентрации существенны, в данные высотных зависимостей пропускания вводили поправки на высоту нейтронного пучка.

Обсуждение результатов

Полученные КИ высотных зависимостей плотности раствора ${}^3\text{He}-\text{CO}_2$ и концентрации гелия представлены на рис. 1. Обращают на себя внимание различия в форме приведенных кривых. КИ в терминах плотности в пределах погрешности эксперимента антисимметрична во всем интервале высот; КИ в терминах концентрации резко асимметрична — интервал антисимметрии здесь не превышает 10^{-3} по $|z-z_0|$.

Данные зависимости $\rho(|z-z_0|)$ обработаны по формуле (8). Методом наименьших квадратов установлены следующие значения подгоночных параметров: $\delta = 4,26 \pm 0,12$; $D_\rho^0 = 0,18 \pm 0,04$.

Для определения критического индекса δ и амплитуды D_x^0 в уравнении (7) проведен поиск эффективных значений $\delta_{\text{эф}}$, $(D_x^0)_{\text{эф}}$ при приближении высотного интервала аппроксимации к области антисимметрии КИ. Ход изменения эффективных подгоночных параметров указал на сходимость к значениям $\delta = 4,20 \pm 0,25$ и $D_x^0 = -0,030 \pm 0,002$. Описание сильно асимметричной КИ в координатах $(x, |z-z_0|)$ во всем интервале высот требует включения в функциональную зависимость (7) асимметричных членов. Поэтому в дальнейшем экспериментальные данные $x(|z-z_0|)$ обрабатывали по формуле

$$\Delta z = D_x^0 \Delta x |\Delta x|^{\delta-1} - \sum_i D_x^i (\Delta x)^{\delta_i}, \quad (11)$$

причем определенные ранее значения δ , D_x^0 асимптотического члена в (11) были зафиксированы. Как следует из рис. 2, адекватное описание КИ в терминах концентрации требует учета в (11) двух асимметричных членов, критические индексы и амплитуды которых имеют следующие значения: $D_x^1 = -4,2 \pm 0,3$, $\delta_1 = 4,2 \pm 0,1$; $D_x^2 = -5,5 \pm 0,4$, $\delta_2 = 7,1 \pm 0,4$.

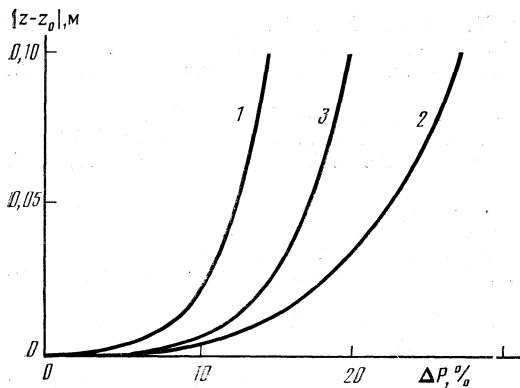


Рис. 1

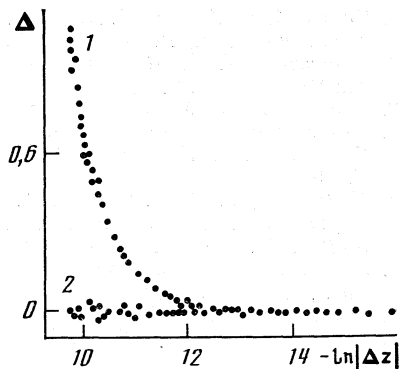


Рис. 2

Рис. 1. Критические изотермы высотной зависимости различных параметров порядка раствора ${}^3\text{He}-\text{CO}_2$; 1 - $P \equiv \rho$, 2, 3 - $P \equiv x$

Рис. 2. Значения $\Delta = z_{\text{эксп}} - z_{\text{расч}}$ при включении в аппроксимацию экспериментальных данных зависимости x от $(|z - z_0|)$ первого (1) и второго (2) асимметричных членов уравнения (11)

Проанализируем полученные результаты. Согласно [12], поведение растворов в гравитационном поле должно быть полностью изоморфным поведению однокомпонентной жидкости. Применительно к КИ это означает, что критические индексы δ для различных параметров порядка раствора должны совпадать по величине с соответствующими индексами его индивидуальных компонентов. Сравнение приведенных выше значений δ для КИ в терминах плотности раствора и концентрации ${}^3\text{He}$ с величинами δ уравнения КИ (6) для CO_2 ($\delta = 4,20 \pm 0,10$ [13]) и ${}^3\text{He}$ ($\delta = 4,16 \pm 0,10$ [14]), подтверждает гипотезу изоморфизма критических явлений [8, 15]³.

Как отмечалось выше, КИ в терминах концентрации значительно более асимметрична, чем КИ в терминах плотности раствора (см. рис. 1). Высотные интервалы антисимметрии КИ в координатах $(x, |z - z_0|)$ и КИ в координатах $(\rho, |z - z_0|)$ относятся как $\sim 1/100$. Полученный результат подтверждает теоретические предположения [16, 17], а также выводы работы [4], согласно которым в критическом состоянии парообразования концентрация является не критическим параметром порядка раствора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления. М.: Мир, 1973.
2. Клепко В. В., Максимов С. И., Мельниченко Ю. Б. Препринт ИТФ-87-74Р, 1987. С. 36.
3. Мельниченко Ю. Б., Булавин Л. А. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 7. С. 1767.
4. Leclercq F., Damau P. // J. Phys. 1985. V. 46. № 8. P. 1367.
5. Simon M., Fannin A. A., Knobler C. M. // Bunsengesellschaft Phys. Chem. 1972. B. 76. № 3/4. S. 321.

³ Отметим также нетривиальный, на наш взгляд, результат, согласно которому критический индекс КИ в терминах парциальной плотности гелия $\delta = 4,19 \pm 0,12$, найденный нами в ходе обработки экспериментальных зависимостей $\rho_1(|z - z_0|)$, также совпадает по величине с соответствующими индексами асимптотических уравнений КИ бинарного раствора и его индивидуальных компонентов. При этом $D_{\rho_1} = -1,85 \pm 0,10$.

6. Чалый А. В., Алехин А. Д. // ЖЭТФ. 1970. Т. 58. № 1. С. 337.
7. Крупский Н. П., Шиманский Ю. И. // Там же. 1972. Т. 62. № 2. С. 1062.
8. Анисимов М. А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. М.: Наука, 1987. С. 49.
9. Булавин Л. А., Мельниченко Ю. Б. // ЖЭТФ. 1985. Т. 66. № 5. С. 986.
10. Таблицы физических величин/Под ред. И. К. Кикоина. М.: Атомиздат, 1976.
11. Булавин Л. А., Иваницкий П. Г., Мельниченко Ю. Б. Препринт КИЯИ-83-16, 1983. С. 20.
12. Mistura L. // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. № 5. P. 2375.
13. Маргынец В. Г., Матиген Э. В. // ЖЭТФ. 1974. Т. 67. № 2. С. 607.
14. Wallace B., Meyer J. H. // Phys. Rev. 1970. V. 2A. № 4. P. 1610.
15. Пагашинский А. З., Покровский В. Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука, 1982.
16. Городецкий Е. Е., Микулинский М. А. // ЖЭТФ. 1974. Т. 66. № 5. С. 986.
17. Фахретдинов И. А. // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. № 10. С. 2690.

Академия наук УССР
Институт химии высокомолекулярных соединений
Киев

Поступила в редакцию
4.I.1988

УДК 541.127:536.629

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ И ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ МИКРОКАЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Вальдман А. И., Панфилов Б. И., Вальдман Д. И.

Предложен метод определения по данным калориметрических измерений кинетических и термодимических параметров последовательных реакций, для проведения которых реагенты могут братья в любом соотношении, по начальным значениям ординаты и наклона графика зависимости интенсивности тепловыделения. Приведены результаты апробации метода при определении константы скорости и теплового эффекта реакции нуклеофильного расщепления бис(изопропокситиокарбонил)-моносульфида бутиламино.

Кинетические параметры простых реакций обычно определяются из концентрационной зависимости $c=f(\tau)$ или ее дифференциальной формы $-dc/d\tau=f(\tau)$ по наклону графика, построенного в координатах, линейризующих уравнение соответствующей кинетической кривой [1]. В случае микрокалориметрических измерений для этой цели используются термокинетические уравнения $Q_\tau=f(\tau)$ или $-dQ_\tau/d\tau=f(\tau)$ ($Q_\tau=|\Delta H_{\tau-\infty}|$, где ΔH — энтальпия системы), полученные из соответствующих кинетических уравнений с помощью соотношения [2, 3]

$$c_\tau = (c_0/Q_0) Q_\tau. \quad (1)$$

Если протекание процесса осложняется факторами, искажающими кинетику простой реакции (например, за счет образования продукта — ингибитора или катализатора, наличия последовательных стадий и т. п.), могут быть использованы начальные значения соответствующих величин [4]. Однако в случае термокинетического исследования значение теплового эффекта, в частности для первой из последовательных реакций, как правило, неизвестно.

В данной работе рассматривается применение микрокалориметрических данных для определения кинетических и термодимических параметров последовательных реакций первого и второго порядка, для проведения которых реагенты могут братья в любом соотношении, по начальным значениям ординаты и наклона термокинетической кривой $W=-dQ/d\tau=f(\tau)$.

Если первая из последовательных реакций является мономолекулярной, то в соответствии с уравнениями

$$W_1 = (-dQ_1/d\tau) = k_1 Q_{1, \tau}, \quad (2)$$

$$dW_1/d\tau = (-d^2Q_1/d\tau^2) = k_1 (-dQ_1/d\tau) = k_1 W_1, \quad (3)$$

характеризующими термокинетику реакций первого порядка, значения константы скорости k_1 и теплового эффекта $Q_{1,0}$ могут быть определены по начальным значениям ординаты W_0 и наклона $dW/d\tau$ графика $W=$

$=f(\tau)$, построенного по экспериментальным данным, поскольку при $\tau=0$ ($W_{\text{эксн}}$) $\tau=0=W_1$, и в соответствии с уравнениями (3) и (2)

$$k_1 = [W_1 / (dW_1/d\tau)]_{\tau=0}, \quad Q_{1,0} = W_0/k_1.$$

Для бимолекулярной реакции $A+B \rightarrow D$ из ее кинетического уравнения с учетом (1) и при $c_{A,\tau} \ll c_{B,\tau} = c_{A,0} + d$ (где d — избыточная часть реагента B) следуют термокинетические уравнения

$$W_1 = k_1(c_{A,0}/Q_{1,0})Q_{1,\tau}^2 + k_1c_{A,0}dQ_{1,\tau}, \quad (4)$$

$$dW_1/d\tau = [2k_1(c_{A,0}/Q_{1,0})Q_{1,\tau} + k_1c_{A,0}d]W. \quad (5)$$

Поскольку при $\tau=0$ величина $Q_{1,\tau} = Q_{1,0}$, значения k_1 и $Q_{1,0}$ могут быть найдены по начальным значениям ординаты W_0 и наклона $dW/d\tau$ графика $W=f(\tau)$ (рис. 1) и известным значениям $c_{A,0}$ и d

$$k_1 = \frac{(dW/d\tau)_{\tau=0}}{c_{A,0}(2+d)W_0}, \quad Q_{1,0} = \frac{W_0}{k_1c_{A,0}(1+d)}.$$

Термокинетика второй последовательной реакции находится в виде разности

$$W_2 = W_{\text{эксн}} - W_1 = f(\tau), \quad (6)$$

где $W_{\text{эксн}}$ и W_1 — интенсивности тепловыделения, экспериментальная и вычисленная для первой из последовательных реакций соответственно. Значение W_1 временной функции $W_1=f(\tau)$ рассчитывается в зависимости от порядка реакции и концентрации реагирующих веществ. Для мономолекулярной реакции

$$W_1 = f(\tau) = k_1Q_{1,0} \exp(-k_1\tau).$$

Если первая из последовательных реакций является бимолекулярной и $c_A \ll c_B$, то для каждого заданного значения τ определяются значения остаточного тепловыделения $Q_{1,\tau}$ по уравнению

$$Q_{1,\tau} = Q_{1,0} / [gQ_{1,0} \exp(h\tau) + h \exp(h\tau) - gQ_{1,0}], \quad (7)$$

где $g = k_1c_{A,0}/Q_{1,0}$, $h = k_1c_{A,0}d$, подстановкой которых в уравнение

$$W_1 = gQ_{1,\tau}^2 + hQ_{1,\tau} \quad (8)$$

находятся значения $W_1=f(\tau)$.

Расчет величины $W_1=f(\tau)$ значительно упрощается при $c_A = c_B$ или $c_A \ll c_B$ [5]. В случае $c_A = c_B$

$$\text{При } c_A \ll c_B \quad W_1 = [(k_1c_{A,0}Q_{1,0})^{-1/2} + (k_1^{1/2}c_{A,0}^{1/2}Q_{1,0}^{-1/2})\tau]^2.$$

$$W_1 = k_1c_{B,0}Q_{1,0} \exp(-k_1c_{B,0}\tau).$$

По найденным значениям $W_{1,\tau}$ по уравнению (6) определяются соответствующие им значения $W_{2,\tau}$, по которым строится график в координатах τ , W_2 (рис. 2).

Если бы вторая из последовательных реакций протекала изолированно (в отсутствие первой реакции), то ее термокинетика описывалась бы продолжением кривой $W_2=f(\tau)$, указанной пунктиром (рис. 2, кривая 2). Причем начальному моменту этой изолированной реакции соответствует значение τ_0 , при котором заштрихованные площади равны между собой.

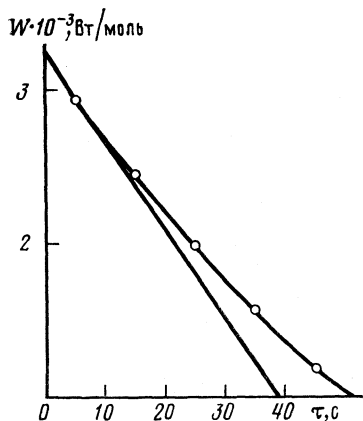


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость интенсивности тепловыделения от времени реакции бис(изопропокситиокарбонил)моносульфида с бутиламином

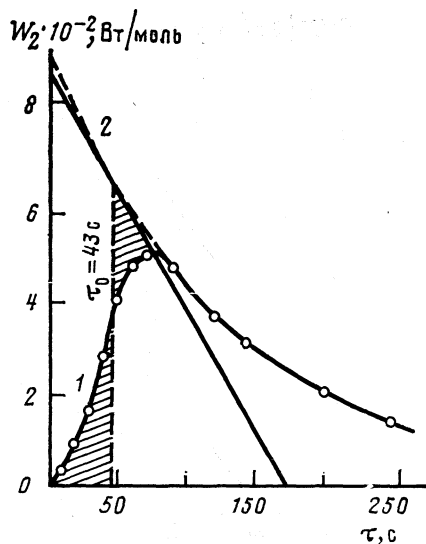


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость остаточной интенсивности тепловыделения от времени реакции бис(изопропокситиокарбонил)моносульфида с бутиламином: 1 — экспериментальная кривая, 2 — экстраполированный участок

Графическим интегрированием в соответствующих временных интервалах временной зависимости $W_2 = f(\tau)$ реакции, протекающей или как вторая из последовательных (рис. 2, кривая 1), или как изолированная (рис. 2, кривая 2), определяются зависимости

$$Q_2' = Q_{2, \tau \rightarrow \infty (\text{изол})} - Q_{2, \tau \rightarrow \infty (\text{посл})} = \int_0^{\infty} (W_{\text{изол}} - W_{\text{посл}}) d\tau = f(\tau), \quad (9)$$

и

$$Q_{2, 0 - \tau (\text{посл})} = \int_0^{\tau} W_{\text{посл}} d\tau = f(\tau). \quad (10)$$

Отсюда значение τ_0 находится как абсцисса пересечения графиков зависимостей (9) и (10), построенных на одной координатной плоскости (рис. 3).

Таким образом, термокинетика второй из последовательных реакций, протекающей как изолированная, описывается кривой 2 рис. 2 с начальной абсциссой τ_0 , принимаемой равной нулю. Значения k_2 и $Q_{2,0}$ этой реакции определяются по значениям ординаты и наклона кривой 2 в ее начальной точке, как и для первой из последовательных реакций. Определение величины $Q_{2,0}$ этим методом возможно и в том случае, когда доведение до завершения термопроцесса в калориметрическом опыте затруднительно.

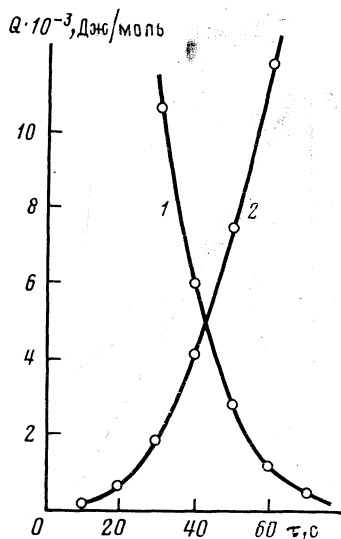


Рис. 3

Рис. 3. Зависимости $Q_2' = f(\tau)$ (1) и $Q_{2,0-\tau} = f(\tau)$ (2)

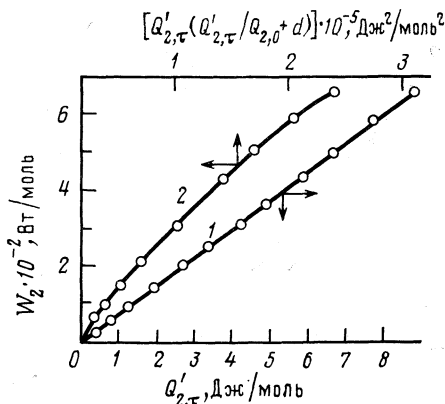


Рис. 4

Рис. 4. Зависимости $W_2 = f(Q'_{2,\tau})$ (1) и $W_2 = f[Q'_{2,\tau}(Q'_{2,\tau}/Q_{2,0} + d)]$ (2)

В зависимости от порядка второй из последовательных реакций ход кривой 2 рис. 2 может быть уточнен с помощью уравнений $\ln W_2 = a - b\tau$ (первый порядок и второй порядок при $c_A \ll c_B$) и $W^{-1/2} = a + b\tau$ (второй порядок при $c_A = c_B$) [3], экстраполирующих линейные участки соответствующих графиков до $\tau = 0$.

Если порядок второй из последовательных реакций рассматриваемого процесса неизвестен, то он может быть установлен из графиков зависимостей

$$W_2 = f(Q'_{2,\tau}), \quad (11)$$

$$W_2 = f[Q'_{2,\tau}(Q'_{2,\tau}/Q_{2,0} + d)], \quad (12)$$

причем линейность графика (11) указывает на первый, а линейность графика (12) — на второй порядок реакции.

Описанная методика использована для определения значений константы скорости и теплового эффекта реакции простых реакций, составляющих процесс взаимодействия бис(изопроноксиитокарбонил)моносульфида с бутиламином при 20°C и начальных концентрациях реагентов 0,25 и 1,0 М соответственно (рис. 1).

Известно [6, 7], что процесс протекает через образование и распад неустойчивого интермедиата, получаемого в результате нуклеофильной атаки на α -атом углерода моносульфида с разрывом одной из его симметричных связей C—S. Отсюда можно полагать, что первая стадия является экзотермической бимолекулярной реакцией, значения константы скорости и теплового эффекта которой, найденные по начальным значе-

ниям ординаты и наклона (уравнения (4) и (5)) графика рис. 1, оказались равными 0,0143 л/моль·с и -230,7 кДж/моль.

По уравнениям (7) и (8) определена зависимость $W_1=f(\tau)$, а по уравнению (6) — зависимость $W_2=f(\tau)$ (рис. 2), обработкой которой аналогично описанному выше найдены зависимости (9) и (10) (рис. 3). Из графика рис. 3 определено значение τ_0 , соответствующее начальному моменту второй реакции, если бы она протекала изолированно, и при этой абсциссе к кривой 2 рис. 2 построена касательная, которая описывается уравнением

$$W_2=663-4,62[(\tau-\tau_0), c]. \quad (13)$$

Если выделенный термопроцесс соответствует распаду интермедиата, то вторая реакция должна быть первого порядка и значения k_2 и $Q_{2,0}$ могут быть определены по уравнениям (2) и (3). Если же этот термопроцесс соответствует присоединению бутиламина к одному из продуктов распада, то эта реакция должна быть второго порядка. В этом случае значения k_2 и $Q_{2,0}$ могут быть определены по уравнениям (4) и (5).

Действительный порядок второй реакции найден из графиков зависимостей $W_2=f(Q'_{2,\tau})$ и $W_2=f[Q'_{2,\tau}(Q'_{2,\tau}/Q_{2,0}+d)]$ (рис. 4), построенных в координатах, линеаризующих в соответствии с уравнениями (2) и (4) кинетику реакций первого и второго порядка соответственно. Линейность зависимости $W_2=f(Q'_{2,\tau})$ свидетельствует о первом порядке второй реакции. Значения k_2 и $Q_{2,0}$ этой эндотермической реакции, найденные по коэффициентам уравнения (13), составили соответственно 0,00697 с⁻¹ и 95,1 кДж/моль, которые коррелируют со значениями (0,00734 с⁻¹, 87,1 кДж/моль и 0,00760 с⁻¹, 87,2 кДж/моль), найденными из линейных зависимостей $\ln W_2=f(\tau)$ и $W_2=f(Q_{2,\tau})$ соответственно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лейдлер К. Кинетика органических реакций. М.: Мир, 1966.
2. Григорьева В. А., Вайнштейн Э. Ф., Батулин С. М., Энгелис С. Г. // Журн. физ. химии. 1972. Т. 46. № 8. С. 2004.
3. Панфилов Б. И., Вальдман А. И., Хардин А. П. и др. // Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. 1983. № 3. С. 341.
4. Денисов Е. Т. Кинетика гомогенных химических реакций. М.: Высш. шк., 1978. С. 43.
5. Вальдман А. И., Панфилов Б. И., Шемякин В. А., Вальдман Д. И. Деп. в ОНИИТЭХИМ 28.08.87, № 1068-хп-87.
6. Хардин А. П., Вальдман А. И., Панфилов Б. И. и др. // Журн. орган. химии. 1981. Т. 17. № 10. С. 2081.
7. Вальдман А. И., Панфилов Б. И., Гнагюк П. П., Вальдман Д. И. Деп. в ОНИИТЭХИМ 25.03.87, № 327-хп-87.

Волгоградский политехнический институт

Поступила в редакцию
1.II.1988

УДК 541.11

МАСС-СПЕКТРАЛЬНОЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ ОКСИФТОРИДОВ ФОСФОРА

*Маврин А. А., Милетич М., Коробов М. В.,
Змбов К., Сидоров Л. Н.*

Масс-спектральным методом изучены термодинамические характеристики отрицательных ионов в системе Р — О — F. Обнаружены устойчивый анион PO_2F_2^- . Определены энтальпии образования ионов PO_2F_2^- , $\text{NaAlF}_4 \cdot \text{PO}_2\text{F}_2^-$, $\text{Na}(\text{PO}_2\text{F}_2)^-$, $\text{KAlF}_4 \cdot \text{PO}_2\text{F}_2^-$, KPO_2F_2^- . Оценена устойчивость газообразных дифтордиоксофосфатов NaPO_2F_2 , KPO_2F_2 .

В лаборатории термохимии химфака МГУ ведется систематическое исследование термодинамических характеристик газофазных отрицательных ионов фторидов и кислородных соединений. Разработаны методики совместного исследования ион-ионных, ион-молекулярных, молекуло-молекулярных равновесий [1]. Данная работа выполнена в рамках программы «Торегран», которая ставит одной из своих задач исследование процесса выделения фторсодержащих газовых молекул из фторапатита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ и систем на его основе. Важную роль играют здесь оксифториды фосфора POF_3 и POF , фторфосфорные кислоты и их соли. Нами предпринят поиск устойчивых оксифтор-анионов в газовой фазе. Знание их термодинамических свойств в дальнейшем позволит определять давления кислорода и фтора над системами, содержащими фторапатит и энтальпии образования POF_3 и POF .

Экспериментальная часть

Исследование термодинамических характеристик отрицательных ионов оксифторидов фосфора производили методом высокотемпературной масс-спектрометрии с использованием комбинированного ионного источника, позволяющего исследовать ионную составляющую насыщенного пара в эффузионной ячейке. Работа была выполнена на масс-спектрометре МИ-1201. Подробное описание установки и комбинированного ионного источника можно найти в работе [1].

Было проведено исследование заряженной составляющей насыщенного пара над двумя системами, содержащими в конденсированной фазе NaPO_3 ; KF , UF_4 (система I) и NaPO_3 , KF , VF_3 , UF_4 (система II) соответственно. В обоих случаях использовали никелевую эффузионную ячейку.

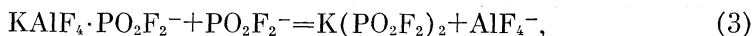
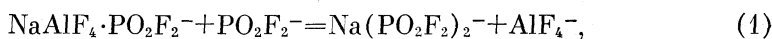
Над системой $\text{NaPO}_3 - \text{KF} - \text{UF}_4$ (в соотношении 1:1:1 с примесью ~1% AlF_3) в интервале 1031–1305 К в масс-спектре отрицательных ионов были зарегистрированы сигналы с m/e , равными 63, 79, 101, 225, 227, 229, 241, 243, 245, 247, 352, которые были интерпретированы как PO_2^- , PO_3^- , PO_2F_2^- , AlF_4^- , $\text{Na}(\text{PO}_2\text{F}_2)_2^-$, $\text{NaAlF}_4 \cdot \text{PO}_2\text{F}_2^-$, $\text{NaAl}_2\text{F}_8^-$, $\text{K}(\text{PO}_2\text{F}_2)_2^-$, $\text{KAlF}_4 \cdot \text{PO}_2\text{F}_2^-$, KAl_2F_8^- , UF_6^- . Добавка KF и UF_4 позволяла создать нужное давление фтора в системе.

Масс-спектр отрицательных ионов над системами I и II при 1139 и

Масс-спектр отрицательных ионов в насыщенном паре над системами I и II (1·10 А)

T, К	Система	PO ₂	PO ₂ ⁻	PO ₂ F ₂ ⁻	AlF ₄ ⁻	VO ₂ F ₂ ⁻	VOF ₃ ⁻	VF ₄ ⁻	VF ₅ ⁻	Na(PO ₂ F ₂) ₂ ⁻
1139	I	—	3,84	405	3100	—	—	—	—	20
1224	I	2,64	25,2	1590	1715	—	—	—	—	72,5
1136	II	0,5	5,24	740	5	144	205	132	1,9	25,5
		NaAlF ₄ ·PO ₂ F ₂ ⁻	NaAl ₂ F ₈ ⁻	K(PO ₂ F ₂) ₂ ⁻	KAIF ₄ ·PO ₂ F ₂ ⁻			KAIF ₄ ⁻		UF ₆ ⁻
1139	I	45	24		9,5		27,5		27	1,72
1224	I	30,5	1,7		23,5		13,5		2,75	51,2
1136	II	0,3	—		21		1,8		—	90

1224 К приведен в табл. 1. Данный набор ионов позволяет рассчитать константы равновесия следующих ион-ионных реакций:



Константы равновесия реакций рассчитывались следующим образом. Из литературы [1] известно, что парциальные давления ионов в эффузионной ячейке можно определить по формуле

$$p_i = k I_i T^{1/2} M_i^{1/2} \gamma_i,$$

где p_i — парциальное давление иона i , k — константа чувствительности прибора, I_i — ионный ток, соответствующий иону i , T — температура эффузионной ячейки, M_i — молекулярная масса иона i , γ_i — коэффициент вторичной электронной эмиссии. Подстановка этой формулы в выражение для константы равновесия дает для реакции (1)

$$K_p^{(1)} = \frac{I(\text{Na}(\text{PO}_2\text{F}_2)_2^-)}{I(\text{NaAlF}_4 \cdot \text{PO}_2\text{F}_2^-) I(\text{PO}_2\text{F}_2^-)} \left(\frac{M(\text{Na}(\text{PO}_2\text{F}_2)_2^-) M(\text{AlF}_4^-)}{M(\text{NaAlF}_4 \cdot \text{PO}_2\text{F}_2^-) M(\text{PO}_2\text{F}_2^-)} \right)^{1/2} \times \\ \times \frac{\gamma(\text{Na}(\text{PO}_2\text{F}_2)_2^-) \gamma(\text{AlF}_4^-)}{\gamma(\text{NaAlF}_4 \cdot \text{PO}_2\text{F}_2^-) \gamma(\text{PO}_2\text{F}_2^-)}.$$

Аналогичные выражения можно записать и для остальных реакций. Исходя из рассчитанных констант равновесия, были определены энтальпии реакций (1)–(4) по III закону термодинамики. Из-за небольшого количества экспериментальных точек вычисление энтальпий реакций по II закону термодинамики дает большую погрешность. Для расчета энтальпий реакций по III закону изменение энтропии для всех реакций было принято равным нулю. Результаты вычислений приведены в табл. 2. (В табл. 2, 3 для энтальпий реакций, вычисленных по III закону, приведены погрешности с $\gamma=0,95$. Для II закона приведена только погрешность воспроизводимости. Погрешность в термодинамических функциях не учитывалась.)

Константы равновесия и энтальпии реакций (1)–(4) для системы I (кДж/моль)

T, K	$\ln K_p$	$-\Delta_r H_0^\circ$	$\ln K_p$	$-\Delta_r H_0^\circ$	$\ln K_p$	$-\Delta_r H_0^\circ$	$\ln K_p$	$-\Delta_r H_0^\circ$
	(1)		(2)		(3)		(4)	
1043	—	—	2,786	24,155	—	—	2,395	20,761
1059	1,208	10,638	2,715	23,902	0,784	6,901	1,970	17,341
1070	—	—	—	—	—	—	—	—
1085	1,497	13,506	2,844	25,659	0,997	8,990	2,197	19,817
1116	1,405	13,032	2,768	25,672	1,020	9,461	2,262	20,979
1139	1,230	11,649	2,669	25,286	0,978	9,265	2,059	19,508
1157	0,856	8,242	2,508	24,133	0,936	9,005	1,974	18,996
1224	0,947	9,638	—	—	0,639	6,470	1,672	17,023
1254	0,881	9,184	—	—	—	—	—	—
1305	—	—	—	—	0,237	2,569	—	—

Таблица 3

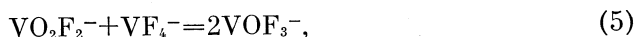
Константы равновесия и энтальпии реакций (1), (3), (5), (6) для системы II

T, K	$\ln K_p$	$-\Delta_r H_0^\circ$	$\ln K_p$	$\Delta_r H_0^\circ$	$\ln K_p$	$-\Delta_r H_0^\circ$	$\ln K_p$	$-\Delta_r H_0^\circ$
	(1)		(3)		(5)		(6)	
964	0,964	7,734	0,838	-6,621	—	—	—	—
1006	1,308	10,946	0,571	-4,777	0,609	5,093	—	—
1063	1,433	12,665	-0,483	4,265	0,393	6,290	15,507	131,666
1070	—	—	—	—	0,600	5,342	15,930	136,384
1095	—	—	-1,945	17,704	0,664	6,047	16,641	146,043
1097	1,101	10,037	-0,007	0,067	0,717	6,508	16,053	140,940
1109	—	—	—	—	0,546	5,033	17,049	151,717
1136	—	—	—	—	0,794	7,497	15,878	144,423
1140	—	—	—	—	0,762	7,226	16,178	147,747
1162	—	—	—	—	0,699	6,750	16,526	154,041
1187	—	—	—	—	0,297	2,929	14,988	142,214
1222	—	—	—	—	0,879	8,930	12,166	117,785
1225	—	—	—	—	0,972	9,898	—	—

Таким образом, получены следующие значения энтальпий реакций (1)–(4) для системы I, вычисленные по II и III законам термодинамики (кДж/моль):

Реакция	(1)	(2)	(3)	(4)
III ($-\Delta_r H_0^\circ$)	$10,8 \pm 1,8$	$24,8 \pm 0,8$	$7,5 \pm 2,2$	$19,2 \pm 1,4$
II ($-\Delta_r H_T^\circ$)	$30,3 \pm 10$	$18,0 \pm 7,7$	$30,4 \pm 8,9$	$30,6 \pm 9,7$
	(1144 K)	(1098 K)	(1150 K)	(1115 K)

С целью определения энтальпии образования иона PO_2F_2^- в систему I был добавлен твердый VF_3 . Кроме уже зарегистрированных в предыдущем опыте ионов, были обнаружены ионы с $m/e=121, 124, 127, 146$, которым были приписаны формулы VO_2F_2^- , VOF_3^- , VF_4^- и VF_5^- . Масс-спектр ионов в системе II при 1136 K приведен в табл. 1. Регистрация этих ионов позволила рассчитать константы равновесия реакций



и определить их энтальпии аналогично тому, как это было сделано в первом эксперименте (табл. 3). Ниже приведены полученные величины для системы II:

Реакция	(1)	(3)	(5)	(6)
III ($\Delta_r H_0^\circ$)	$-10,3 \pm 2,9$	$2,1 \pm 11,2$	$-6,2 \pm 1,1$	$-143,4 \pm 7,0$
II ($\Delta_r H_T^\circ$)	—	—	$3,6 \pm 8,5$ (1130 К)	$-141,0 \pm 73,9$ (1132 К)

Из энтальпии реакции (6) была вычислена энтальпия образования иона PO_2F_2^- . Так как для вычисления этой величины необходимо знать термодинамические функции данного иона, в литературе отсутствующие, была выполнена оценка этих функций. Термодинамические функции отрицательных ионов и разность энтальпий образования VF_4^- и VF_5^- взяты из [2, 3], энтальпия образования PO_2^- — из [4]. Исходя из определенной в настоящей работе энтальпии образования иона PO_2F_2^- и известных из литературы энтальпий образования ионов NaAlF_4^- и KAlF_4^- [5], были вычислены неизвестные энтальпии образования всех участников реакций (1)–(4). Ниже приведены окончательные величины энтальпий образования, полученные в ходе настоящей работы:

Ион	PO_2F_2^-	$\text{NaAlF}_4 \cdot \text{PO}_2\text{F}_2^-$	$\text{KAlF}_4 \cdot \text{PO}_2\text{F}_2^-$	$\text{Na}(\text{PO}_2\text{F}_2)_2^-$	$\text{K}(\text{PO}_2\text{F}_2)_2^-$
$-\Delta_f H_0^\circ$, кДж/моль	1330 ± 31	2991 ± 48	3053 ± 48	2387 ± 58	2445 ± 58

Величины энтальпий разрыва связи для ионов $\text{NaAlF}_4 \cdot \text{PO}_2\text{F}_2^-$ и $\text{KAlF}_4 \cdot \text{PO}_2\text{F}_2^-$ оказались равными 189 ± 21 и 177 ± 21 кДж/моль соответственно.

Оценка термодинамических функций иона PO_2F_2^- проводилась на основе анализа молекулярных постоянных и частот колебаний сходных по химическому строению соединений — различных фтор- и кислородсодержащих производных фосфора. Данные для этого были взяты из справочников [6, 7]. Для всех рассмотренных соединений длины связей фосфор — кислород и фосфор — фтор, а также углы O—P—O и F—P—F меняются незначительно. Поэтому для иона PO_2F_2^- были взяты усредненные по всем фтор- и кислородсодержащим соединениям фосфора длины и углы связей. Были выбраны следующие величины $r_{\text{P-F}} = 1,54 \pm 0,1$, $r_{\text{P-O}} = 1,48 \pm 0,1$ Å; $\angle \text{O-P-O} = 134 \pm 10$, $\angle \text{F-P-F} = 99 \pm 10^\circ$. Для иона PO_2F_2^- была принята точечная группа симметрии C_{2v} и соответственно число симметрии, равное 2. Предполагается, что ион PO_2F_2^- имеет структуру искаженного тетраэдра. Произведение главных моментов инерции, вычисленное по этим данным, составляет $5,19 \cdot 10^{-14}$ г³/см⁶. Относительная погрешность этой величины, по нашим оценкам, не превышает 25%.

Частоты колебаний в рассмотренных соединениях также мало различаются. Предположив, что частоты колебаний в ионе PO_2F_2^- близки к частотам колебаний молекулы POF_3 , мы выбрали следующие значения (в см⁻¹): 1400 ± 300 (2); 472 ± 100 ; 335 ± 100 (2); 482 ± 100 (2). Вычисление термодинамических функций выполнялось в приближении «жесткий ротатор — гармонический осциллятор». Результаты вычислений приведены в табл. 4. Максимальная погрешность величины приведенного термодинамического потенциала составляет 12 Дж/моль при 1000 К и 15 Дж/моль при 2000 К.

Обсуждение результатов

Интересным результатом являются сами формулы обнаруженных ионов. Ион с $m/e = 101$ (чрезвычайно интенсивная линия) интерпретировался как PO_2F_2^- . Учитывая элементный состав наших образцов, можно предположить, что та же величина m/e соответствует иону NaAlO_2F^- . По-

Термодинамические функции C_p° , $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ кДж/моль; Φ° , Дж/моль; S° , Дж/(моль·К)) соединения PO_2F_2^-

T, К	C_p°	Φ°	S°	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$
298,15	67,726	240,243	287,912	14,213
900	98,249	306,876	380,968	66,683
1000	99,876	314,815	391,407	76,592
1100	101,145	322,219	400,988	86,646
1200	102,150	329,157	409,834	96,813
1300	102,957	335,682	418,043	107,069

добный ион должен был бы наблюдаться и в системах NaVO_2 , NaReO_4 — KAlF_4 , но не зарегистрирован авторами [8]. Ион PO_2F_2^- следует рассматривать как продукт присоединения иона F^- к молекуле PO_2F . В литературе существуют лишь отрывочные сведения об этом последнем соединении [9]. По-видимому, оно малоустойчиво. Высокая стабильность аниона PO_2F_2^- обеспечивается значительной величиной энтальпии присоединения $\Delta H_0^\circ(\text{PO}_2\text{F}-\text{F}^-) \approx 450-500$ кДж/моль, в то время как $\Delta H_0^\circ(\text{POF}_3-\text{F}^-) = 200$ кДж/моль [10]. Наблюдается эффект, отмеченный в [10] для ряда SOF_3^- , SO_2F_3^- , SO_3F^- , SO_2F_2^- — «уход» от тетраэдрического окружения при образовании иона соответствует малой энергии присоединения F^- , образование тетраэдрического иона — большой энергии присоединения F^- .

Ионы $\text{NaPO}_2\text{F}_2 \cdot \text{PO}_2\text{F}_2^-$, $\text{KPO}_2\text{F}_2 \cdot \text{PO}_2\text{F}_2^-$, возможно, указывают на существование газовых комплексов NaPO_2F_2 , KPO_2F_2 . Дифтордиоксофосфаты описаны в конденсированном состоянии [11]. Устойчивость NaPO_2F_2 и KPO_2F_2 в газообразном состоянии оценим по данным настоящей работы. Энтальпии реакций (1) — (4) показывают, что основность AlF_4^- несколько ниже, чем у PO_2F_2^- . Энтальпии диссоциации $\Delta H_0^\circ(\text{NaAlF}_4-\text{PO}_2\text{F}_2^-)$; $(\text{KAlF}_4-\text{PO}_2\text{F}_2^-)$; $(\text{NaPO}_2\text{F}_2-\text{PO}_2\text{F}_2^-)$; $(\text{KPO}_2\text{F}_2-\text{PO}_2\text{F}_2^-)$ на 10–20 кДж/моль выше, чем соответствующие величины для AlF_4^- : $\Delta H_0^\circ(\text{NaAlF}_4-\text{AlF}_4^-)$; $(\text{KAlF}_4-\text{AlF}_4^-)$; $(\text{NaPO}_2\text{F}_2-\text{AlF}_4^-)$; $(\text{KPO}_2\text{F}_2-\text{PO}_2\text{F}_2^-)$. Продолжая аналогию, можно предположить, что величина $\Delta H_0^\circ(\text{K}^+-\text{AlF}_4^-)$ на 10–20 кДж/моль выше, чем величина $\Delta H_0^\circ(\text{K}^+-\text{PO}_2\text{F}_2^-)$. Это приводит к величине энтальпии образования $\Delta_f H_{298}(\text{KPO}_2\text{F}_2) = 1238,0$ кДж/моль.

Таким же образом была рассчитана величина $\Delta_f H(\text{NaPO}_2\text{F}_2) = 1298$ кДж/моль. Газообразные молекулы дифтордиоксофосфорной кислоты HPO_2F_2 были зарегистрированы нами в насыщенном паре над смесью $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ при 500 К.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сидоров Л. Н., Коробов М. В., Журавлева Л. В. Масс-спектральные термодинамические исследования. М.: Изд-во МГУ, 1985.
2. Иголкина Н. А., Рудный Е. Б., Болгалина О. В. Деп. в ВИНТИ, № 3271, 1982.
3. Коробов М. В., Кузнецов С. В., Бондаренко А. А., Сидоров Л. Н. // Тез. докл. VI Всесоюз. симп. по химии неорганических фторидов. Полевской, 25–27 августа 1987 г. С. 206.
4. Никитин М. И. Масс-спектрометрическое определение энтальпий диссоциации комплексных молекул MAIF_4 и $\text{MS} + \text{F}_4$ на нейтральные и заряженные частицы: Автореф. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1984. 17 с.
5. Рудный Е. Б., Вовк О. М., Сидоров Л. Н. и др. // Теплофизика высоких температур. 1986. Т. 24. № 1. С. 62.

6. Гурвич Л. В., Вейц И. В., Медведев В. А. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М.: Наука, 1982. Т. 3.
7. Краснов К. С., Филиппенко Н. В., Бобкова В. А. и др. Молекулярные постоянные неорганических соединений. Л.: Химия, 1979.
8. Сидоров Л. Н., Рудный Е. Б., Никитин М. И., Сорокин И. Д. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 272. № 5. С. 1172.
9. Lange W. // Ber. Dtsh. Chem. Ges. 1929. В. 62. S. 791.
10. Larson J. W., Mc Mahon T. B. // J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 766.
11. Semmond A., Vast P., Sambat B., Legrand P. // Rev. Chim. Miner. 1984. V. 21. № 1. P. 28.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Химический факультет

Поступила в редакцию
3.X.1988

Институт им. Б. Кидрача
Белград
Югославия

**ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ**

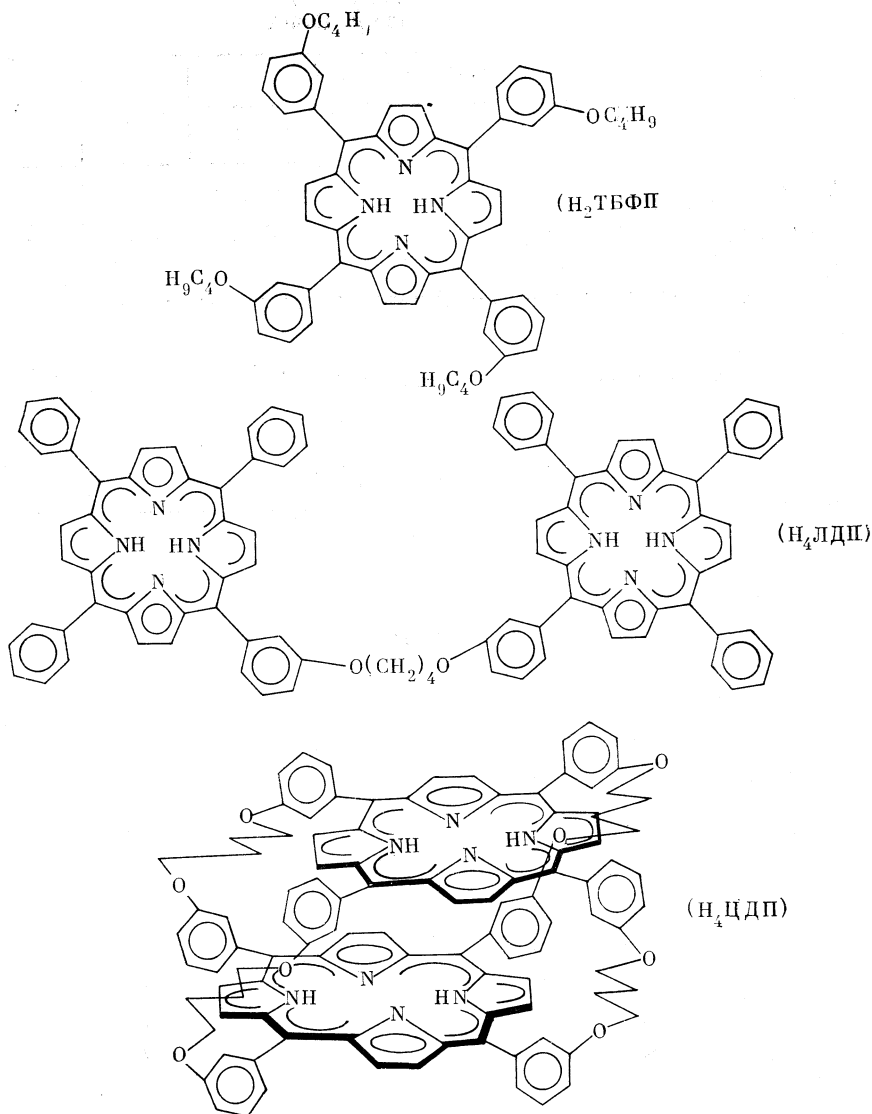
УДК 547.979.733

**КИНЕТИКА КООРДИНАЦИИ ЦИКЛОФАНОВОГО И ЛИНЕЙНОГО
ДИМЕРОВ ПОРФИРИНОВ АЦЕТАТАМИ Cu, Zn И Cd***Голубчиков О. А., Кувшинова Е. М., Коровина С. Г.,
Семейкин А. С., Сырбу С. А., Березин Б. Д.*

Синтезированы линейный ($H_4ЛДП$) и циклофановый ($H_4ЦДП$) димеры порфиринов, у которых фрагменты тетрафенилпорфирина связаны соответственно одним и четырьмя диоксибутиленовыми мостиками. Исследована кинетика координации этих порфиринов и тетра-(*m*-бутоксифенил)порфина ($H_2ТБФП$) ацетатами меди, цинка и кадмия в органических растворителях. Установлено, что порфириновые макроциклы $H_4ЛДП$ реагируют независимо один от другого, и поэтому при образовании металлокомплексов реакционная способность мономерного $H_2ТБФП$ и димерного $H_4ЛДП$ одинакова. Показано, что порфириновые фрагменты $H_4ЦДП$ оказывают сильное взаимное влияние, в результате которого координация одного катиона металла (образование $MH_2ЦДП$) в 10–25 раз увеличивает скорость реакции со вторым (образование $M_2ЦДП$). Ускорение реакций $H_4ЦДП$ в нейтральных и основных растворителях (в ~50 раз) и замедление в уксусной кислоте в 5000 раз по сравнению с $H_4ЛДП$ объяснено деформацией плоскостной структуры порфириновых макроциклов в составе $H_4ЦДП$.

В работе [1] описан синтез циклофанового димера порфирина, у которого два фрагмента тетрафенилпорфирина связаны друг с другом через *m*-положения фенильных ядер четырьмя мостиками $-O(CH_2)_4O-$. По данным спектроскопических исследований [1] установлено, что в составе такого димера порфириновые макроциклы имеют существенные отклонения от плоскостного строения. В данной работе обсуждаются результаты сравнительного исследования реакционной способности тетра-(*m*-бутоксифенил)порфина ($H_2ТБФП$), линейного и циклофанового димеров порфиринов ($H_4ЛДП$ и $H_4ЦДП$) при комплексообразовании с ацетатами меди, цинка и кадмия в диметилформамиде (ДМФА), пиридине, спиртах и

уксусной кислоте:



Экспериментальная часть

H₄ЦДП синтезировали конденсацией пиррола с бис-(*m*-формилфенилокси)бутаном в кипящем ксилоле с трифторуксусной кислотой [1]; H₄ЛДП получали взаимодействием *m*-окситетрафенилпорфина с 1,4-дибромбутаном в кипящем ДМФА над безводным поташом [2]. Моноядерный цинковый комплекс линейного димера синтезировали по реакции *m*-окситетрафенилпорфина с *m*-бромбутиленоксипроизводным цинк-тетрафенилпорфина в условиях, аналогичных [2]. H₄ЛДП, H₄ЦДП и ZnH₂ЛДП очищали многократной колоночной хроматографией на силикагеле и оксиде алюминия, проявитель — хлороформ. Индивидуальность порфиринов доказана методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) на силуфоле. Спектральные характеристики порфиринов не отличаются от описанных в работах [1, 2]. Тетра-(*m*-бутоксифенил)порфин синтезировали по методу [3].

Кинетические параметры координации $H_4ЛДП$ и $ZnH_2ЛДП$ ацетатом цинка в бутаноле и ДМФА

Растворитель	Порфирин	$k_v \cdot 10^2$, л/(моль·с)			E , кДж/моль	$-\Delta S^\ddagger$ Дж/(моль·К)
		328 К	338 К	348 К		
ДМФА	$H_4ЛДП$	2,70±0,2	6,09±0,13	12,5±0,3	73±2	62±3
	$ZnH_2ЛДП$	2,97±0,04	6,2±0,2	12,5±0,5	68±1	74±3
Бутанол-1	$H_4ЛДП$	0,46±0,01	0,936±0,016	1,94±0,02	56±2	71±5
	$ZnH_2ЛДП$	0,432±0,09	0,936±0,04	1,85±0,03	57±1	69±4

Примечание. $[ZnAc_2] = 4,40 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[H_4ЛДП]_0 = [ZnH_2ЛДП]_0 = 4,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Таблица 2

Кинетические параметры координации $H_2ТБФП$, $H_4ЛДП$ и $H_4ЦДП$ ацетатом меди в органических растворителях

Порфирин	$[CuAc_2] \cdot 10^4$, моль/л	$k_v \cdot 10^2$ (318 К), л/(моль·с)	E , кДж/моль	ΔS^\ddagger , Дж/(моль·К)
Этанол				
$H_2ТБФП$	2,50	7110±30	78±2	28±7
$H_4ЛДП$	2,50	8010±10	70±1,2	2±4
ДМФА				
$H_2ТБФП$	50,0	2,50±0,01	104±0,5	43±4
$H_4ЛДП$	50,0	2,58±0,01	102±1,3	37±4
$H_4ЦДП$	50,0	71±3	62±0,8	-60±3
Пиридин				
$H_2ТБФП$	25,0	0,76±0,02	113±3	76±4
$H_4ЛДП$	25,0	0,68±0,01	119±1,3	74±4
$H_4ЦДП$	50,0	10,2±0,3	56±2	-96±7
Уксусная кислота				
$H_2ТБФП$	5,00	4020±20 *	—	—
$H_2ТМФП$	4,50	6410±30	89±1	61±3
$H_4ЛДП$	5,00	5320±30 *	—	—
$H_4ЦДП$	50,0	1,34±0,08 *	121±1	117±4

Примечание. Константы скорости, отмеченные звездочкой, определены при 298,15 К; $H_2ТМФП$ — тетра-(*n*-метоксифенил)порфин.

Таблица 3

Кинетические параметры координации $H_4ЦДП$ ацетатами меди, цинка и кадмия в ДМФА и пиридине

Соль	$[MAc_2] \cdot 10^3$, моль/л	$k_v \cdot 10^3$ (298 К), л/ /(моль·с)	E , кДж/моль	$-\Delta S^\ddagger$, Дж/(моль·К)	$k_v \cdot 10^3$ (298 К), л/ /(моль·с)	E , кДж/моль	$-\Delta S^\ddagger$, Дж/(моль·К)
$CuAc_2$	5,00	146±4	62±0,8	60±3	25±2	56±2	96±7
$ZnAc_2$	10,0	102±6	66±3	47±10	6,8±0,2	63±0,8	94±3
$CdAc_2$	5,00	1000±60	48±2	92±7	55±4	68±3	76±10

Ацетаты меди («ч.д.а»), цинка («х.ч.») и кадмия («ч.д.а») перекристаллизовывали из водной уксусной кислоты и обезвоживали при 373–393 К. Очистку растворов проводили стандартными методами [4]. Содержание воды контролировали титрованием по методу Фишера. Оно составило в этаноле и уксусной кислоте – 0,03, в бутаноле – 0,02, в ДМФА – 0,04 и в пиридине – 0,05%.

Кинетические опыты проводили в кварцевых кюветках на шлифах при температуре от 298 до 338 К. Изменение концентрации порфиринов контролировали спектрофотометрически с помощью приборов СФ-16, СФ-26 и «Спекорд-М40». Константы скорости k_v второго порядка рассчитывали по уравнению

$$k_v = \frac{1}{t[\text{MАС}_2]} \ln \frac{A_0 - A_\infty}{A - A_\infty}. \quad (4)$$

Здесь A_0 , A_∞ и A – оптические плотности раствора в начальный момент, по окончании реакции и в момент времени t , $[\text{MАС}_2]$ – концентрация соли, которая в 20–100 раз превышала начальную концентрацию порфиринов. Экспериментальные данные представлены в табл. 1–3.

Обсуждение результатов

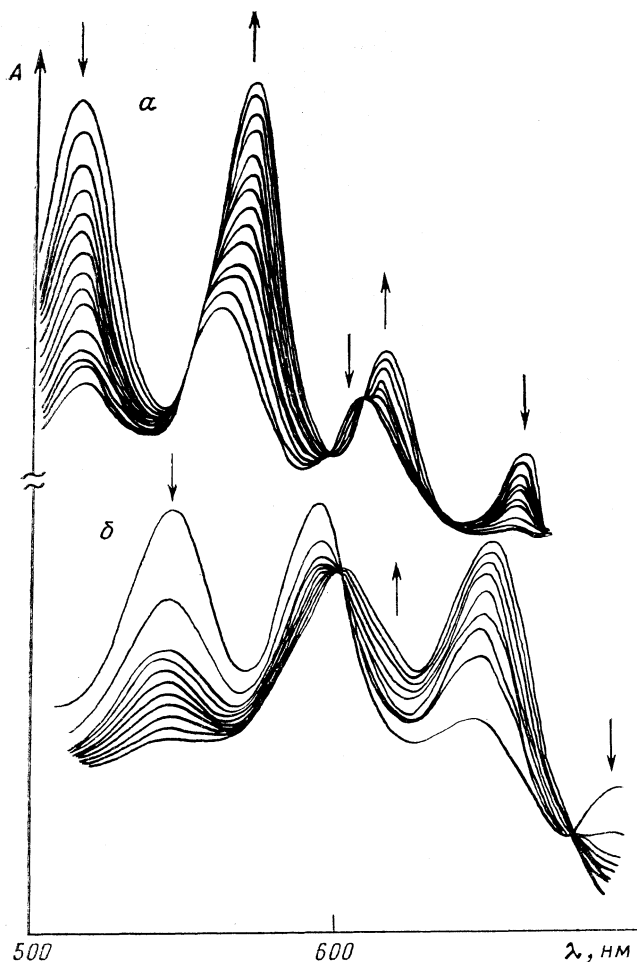
При взаимодействии димерных порфиринов с ацетатами металлов последовательно образуются одно- и затем двухъядерные комплексы. Например, $\text{H}_4\text{ЛДП} \rightarrow \text{MН}_2\text{ЛДП} \rightarrow \text{M}_2\text{ЛДП}$. Однако в спектрах реагирующих семей соль – димерный порфирин во всех исследованных системах наблюдаются четкие изобестические точки (рисунок). В случае $\text{H}_4\text{ЛДП}$ это объясняется тем, что порфириновые макроциклы димера пространственно удалены друг от друга и не оказывают взаимного влияния. Электронный спектр смеси $\text{Zn}_2\text{ЛДП}$ и $\text{H}_4\text{ЛДП}$ (1 : 1) не отличается от спектра одноядерного комплекса $\text{ZnH}_2\text{ЛДП}$.

Взаимное влияние фрагментов тетрафенилпорфина $\text{H}_4\text{ЛДП}$ не проявляется и в кинетическом плане. Реакция координации $\text{H}_4\text{ЛДП}$ ацетатами меди, цинка и кадмия описывается обычным для мономерных порфиринов кинетическим уравнением [5], т. е. имеет первый кинетический порядок по $\text{H}_4\text{ЛДП}$. Графики в координатах $\lg(c_0/c) - t$ прямолинейны (c_0 и c – начальная и текущая концентрации порфирина).

Вместе с тем следует подчеркнуть, что одноядерные комплексы $\text{MН}_2\text{ЛДП}$ в реагирующих системах $\text{H}_4\text{ЛДП} - \text{MАС}_2$ присутствуют. Это доказано двумя независимыми способами. Во-первых, заморозив реагирующую систему $\text{H}_4\text{ЛДП} - \text{ZnАС}_2$, когда реакция прошла на ~50%, с помощью ТСХ на силуфоле (проявитель – смесь ДМФА – этанол 1 : 1) порфириновую фракцию удалось разделить на три зоны: $\text{H}_4\text{ЛДП}$, $\text{ZnH}_2\text{ЛДП}$ и $\text{Zn}_2\text{ЛДП}$ (величины R_f равны 0,80; 0,70 и 0,59 соответственно). Предварительно эти соединения были получены в индивидуальном виде и исследовано их хроматографическое поведение. Во-вторых, кинетические параметры образования $\text{Zn}_2\text{ЛДП}$ при взаимодействии ZnАС_2 с $\text{H}_4\text{ЛДП}$ и $\text{ZnH}_2\text{ЛДП}$ в пределах ошибки определения не различаются (табл. 1).

Таким образом, вследствие пространственной удаленности, порфириновые макроциклы линейного димера тетрафенилпорфина не оказывают взаимного влияния ни в спектральном, ни в кинетическом плане. Не удивительно, что кинетические параметры образования комплексов $\text{H}_4\text{ЛДП}$ и близкого по строению мономерного $\text{H}_2\text{ТБФП}$ во всех исследованных случаях оказались практически одинаковыми (табл. 2).

Судя по спектральным данным [1], порфириновые фрагменты $\text{H}_4\text{ЦДП}$ сильно влияют друг на друга. Все полосы поглощения в электронном спектре $\text{H}_4\text{ЦДП}$ батохромно смещены по сравнению с мономерным $\text{H}_2\text{ТБФП}$ и димерным $\text{H}_4\text{ЛДП}$ на 30–50 нм. В то же время положение по-

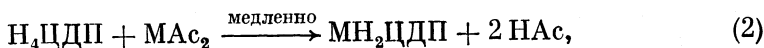


Изменение спектров поглощения в ходе реакции комплексообразования $\text{Ni}_2\text{ЛДП}$ (а) и $\text{Ni}_2\text{ЦДП}$ (б) с ацетатом цинка в ДМФА при 298,15 К

лос поглощения металлокомплексов $\text{M}_2\text{ЦДП}$ и $\text{M}_2\text{ЛДП}$ различается сравнительно мало. Отсюда следует, что спектр моноядерного комплекса $\text{MН}_2\text{ЦДП}$ не может быть представлен суперпозицией спектров $\text{Ni}_2\text{ЦДП}$ и $\text{M}_2\text{ЦДП}$. Поэтому очень интересно, что в спектрах реагирующих систем $\text{Ni}_2\text{ЦДП} - \text{MAs}_2$ во всех случаях наблюдаются четкие изобестические точки (рисунок). Это означает, что в ходе реакции комплексообразования моноядерные комплексы $\text{MН}_2\text{ЦДП}$ не накапливаются в концентрациях, определяемых спектрофотометрическим методом.

Сделанный вывод подтверждают данные ТСХ. На силуфоле при проявлении смесью пиридин — гексан (1 : 2) $\text{Ni}_2\text{ЦДП}$, $\text{Zn}_2\text{ЦДП}$ и $\text{Cu}_2\text{ЦДП}$ хорошо разделяются (величины R_f равны 0,17; 0,15 и 0,04 соответственно). Хроматографический анализ реакционных смесей $\text{Ni}_2\text{ЦДП} - \text{MAs}_2$, когда реакция комплексообразования прошла на ~50%, показал, что порфириновая фракция содержит только два компонента: $\text{Ni}_2\text{ЦДП}$ и $\text{M}_2\text{ЦДП}$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Zn}$).

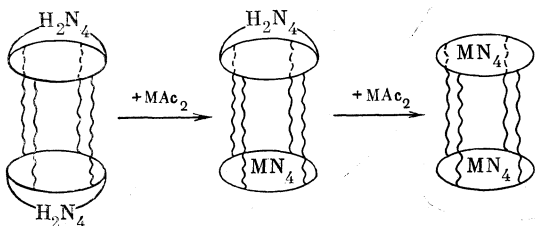
Образования Zn_2 ЦДП не наблюдается также при взаимодействии $ZnAc_2$ с избытком H_4 ЦДП (1 : 2). Продукт этой реакции представляет собой смесь исходного порфирина и его двухъядерного комплекса, откуда следует, что моноядерные комплексы циклофанового димера с медью, цинком и кадмием отличаются высокой реакционной способностью, и координация второго катиона металла происходит быстрее, чем первого:



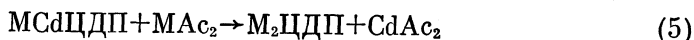
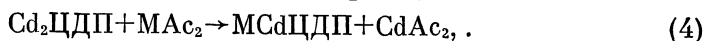
С этим согласуется тот факт, что реакция координации H_4 ЦДП ацетатами металлов имеет первый кинетический порядок по димерному порфирину. Зависимости $\lg(c_0/c)$ от t для H_4 ЦДП прямолинейны. Таким образом, данные табл. 2, 3 характеризуют реакцию образования моноядерных комплексов MH_2 ЦДП, реакцию (2).

При взаимодействии с $CuAc_2$ в этаноле, ДМФА и пиридине H_4 ЦДП реагирует в ~ 30 раз быстрее, чем H_4 ЛДП или H_2 ТБФП (табл. 2). Энергия и энтропия образования Cu_2 ЦДП намного ниже, чем Cu_2 ЛДП и Cu ТБФП. Это, очевидно, обусловлено тем, что порфириновые макроциклы циклофанового димера имеют неплоское строение в отличие от H_2 ТБФП и H_4 ЛДП. В работе [1] на основании исследования спектров ПМР и электронных спектров установлено, что в составе циклофанового димера фрагменты тетрафенилпорфина имеют слегка выпуклую рифленую конформацию. На примере *N*-метилированных порфиринов показано, что нарушение плоскостного строения молекул порфиринов резко увеличивает скорость их комплексообразования с солями переходных металлов [6, 7].

Деформация фрагментов тетрафенилпорфина в составе H_4 ЦДП вызвана напряжением диоксибутиленовых мостиковых групп [1]. При образовании моноядерного комплекса MH_2 ЦДП структура координированного порфиринового макроцикла приближается к плоскостной. Это, вероятно, увеличивает напряжение диоксибутиленовых мостиков, что в свою очередь, сопровождается дополнительной деформацией второго фрагмента тетрафенилпорфина. Поэтому второй катион металла быстрее вступает в реакционный центр, чем первый:



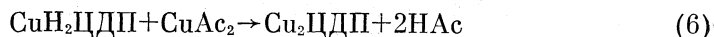
В M_2 ЦДП координированные MN_4 -узлы имеют практически плоскую структуру. Поэтому можно было ожидать, что при замещении одного катиона металла в M_2 ЦДП на другой, например $Cd(II)$ на $Cu(II)$ или $Zn(II)$, константы скорости последовательных реакций



($M=Cu$ или Zn) будут примерно одинаковыми. Действительно, в спектрах

реагирующих систем $Cd_2ЦДП - CuAc_2$ и $Cd_2ЦДП - ZnAc_2$ изобесгических точек нет, так как в растворе одновременно присутствуют частицы трех типов: $Cd_2ЦДП$, $MCdЦДП$ и $M_2ЦДП$, что позволило получить одноядерные комплексы циклофанового димера с медью и цинком. Для этого реакцию замещения $Cd_2ЦДП \rightarrow M_2ЦДП$ «заморозили», когда она прошла на ~50%, разбавив диметилформамидный раствор реагентов водой. Затем для разрушения лабильных комплексов кадмия раствор подкисляли уксусной кислотой и смесь $H_4ЦДП$, $MN_2ЦДП$ и $M_2ЦДП$ разделили с помощью ТСХ на силуфоле.

Исследование кинетики реакции



показало, что она имеет первый кинетический порядок по $CuH_2ЦДП$, причем константы скорости k_0 образования $Cu_2ЦДП$ из $CuH_2ЦДП$ в 10–25 раз выше, чем из $H_4ЦДП$: 2,94 и 0,244 в HAc при 318 К; 7,66 и 0,34 л/(моль·с) в ДМФА при 298 К соответственно.

Построение моделей Стюарта – Бриглеба показало, что несмотря на конформационную гибкость каждого из изолированных звеньев $-O(CH_2)_4O-$, в составе $H_4ЦДП$ они имеют жестко фиксированную структуру. Порфириновые макроциклы в $H_4ЦДП$ удалены друг от друга на ~9 Å. В связи с этим эффект их согласованных конформационных перестроек при комплексообразовании с солями металлов представляет определенный интерес.

В зависимости от природы исследованных растворителей скорость координации $H_2ТБФП$ и $H_4ЛДП$ уменьшается в ряду: HAc > ROH > ДМФА > Ру (табл. 2), т. е. по мере стабилизации первой координационной сферы сольватоккомплексов меди (II). Для $H_4ЦДП$ наблюдается тот же ряд, за исключением HAc, в которой реакция идет очень медленно. В уксусной кислоте $H_4ЦДП$ реагирует в 4000 раз медленнее, чем $H_4ЛДП$. Реакционная способность $CuH_2ЦДП$ при переходе от ДМФА к HAc также уменьшается.

Исследование кислотно-основных свойств [8] показало, что в ацетонитриле основность $H_2ЦДП$ в 2000 раз выше, чем в $H_2ТБФП$. Поэтому, вероятно, что низкая скорость реакций координации $H_4ЦДП$ и $CuH_2ЦДП$ в уксусной кислоте обусловлена специфическим кислотно-основным взаимодействием молекул HAc с третичными атомами азота реакционно-го центра циклофанового димера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Голубчиков О. А., Коровина С. Г., Кувшинова Е. М. и др. // Журн. орган. химии. 1988. Т. 24. № 12. С. 2378.
2. Сырбу С. А., Семейкин А. С., Койфман О. И., Березин Б. Д. // Химия гетероцикл. соединений. 1987. № 6. С. 781.
3. Семейкин А. С., Койфман О. И., Березин Б. Д. А. с. 1118642. СССР // Б. И. 1984. № 38.
4. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976.
5. Березин Б. Д. Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. М.: Наука, 1979.
6. Khosropor R., Hambright P. A. // J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1972. N 1. P. 13.
7. Funahashi S., Yamagushi Y., Tanaka M. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1984. V. 57. N 1. P. 204.
8. Коровина С. Г., Шейнин В. Б., Голубчиков О. А., Березин Б. Д. // III Всесоюз. конф. по химии и биохимии макроциклических соединений. Иваново, 1988. С. 170.

Академия наук СССР
Институт химии неводных растворов, Иваново

Поступила в редакцию
20.VI.1987

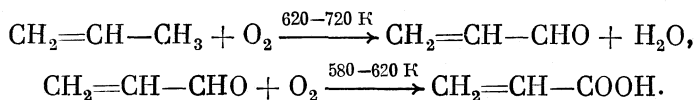
УДК 534.8:66.084

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПОЛЕ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ВОЛН V. УЛЬТРАЗВУКОВАЯ АКТИВАЦИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПАРОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ

*Жизневский М. В., Старчевский В. Л., Дебен Б.,
Мокрый Е. Н.*

Исследовано влияние ультразвуковых колебаний на каталитическую активность Fe—Te—Mo-оксидного катализатора в реакциях парофазного окисления изобутилена, метилового и этилового спиртов. Показано, что воздействие ультразвука на готовый катализатор, а также в процессе его приготовления позволяет увеличить его удельную поверхность и каталитическую активность, однако селективность по целевым продуктам уменьшается; для готового катализатора, обработанного ультразвуком и предварительно активированного изобутиленом, селективность по метакролеину возрастает. Определены сравнительные физико-химические характеристики катализаторов, объяснены причины различной каталитической активности.

В настоящее время экономически наиболее выгоден и перспективен метод получения акриловой и метакриловой кислот, основанный на окислении соответственно пропилена и изобутилена кислородом воздуха в паровой фазе на гетерогенных катализаторах [1]. Он осуществляется как в одну, так и в две стадии путем подбора соответствующих катализаторов по схеме



Аналогично протекают реакции окисления изобутилена в метакролеин и последнего в метакриловую кислоту. Как считали ранее, изобутилен можно окислить на тех же катализаторах и при тех же условиях, что и пропилен. Однако дальнейшие исследования позволили установить, что при окислении метакролеина процесс сильно тормозится изобутиленом [2], и в условиях, при которых необходимо вести окисление изобутилена (670—700 K) метакриловая кислота окисляется в продукты глубокого окисления примерно с той же скоростью, что и метакролеин [3]. Поэтому окисление изобутилена необходимо проводить в две стадии на разных по составу катализаторах и при различных температурах. Только тогда можно получить хорошие выходы целевого продукта на пропущенный изобутилен.

Первая стадия этого процесса подробно рассмотрена в работах [4—6], подобраны и предложены катализаторы этого процесса. Изучено влияние состава сложных Fe—Te—Mo—O и Fe—Sb—Mo—O-катализаторов на их каталитические свойства в реакции окисления изобутилена, кинетические закономерности данного процесса на обоих катализаторах [3].

Нами исследована возможность ультразвуковой (УЗ) активации Fe—Te—Mo—O-катализатора для профазного окисления изобутилена в метакролеин. Исследованы два варианта ультразвукового УЗ-воздействия. (Максимальная ультразвуковая мощность составляла 100 Вт, площадь торца волновода 180 мм², объем раствора 50 мл): 1) активация приготовленного, прокаленного и сформированного катализатора фракционного состава 0,5–2 мм в *n*-гептане УЗ-колебаниями частотой 22 кГц в течение 2 ч, 2) активация катализатора в процессе его приготовления. В этом случае УЗ-колебаниями частотой 22 кГц обрабатывали раствор смеси солей элементов, входящих в состав катализатора.

В качестве объекта сравнения готовили катализатор по идентичной методике, но без обработки ультразвуком. Полученные катализаторы были испытаны в импульсном реакторе при одинаковых времени контакта, температуре и исходном составе смеси в различных реакциях окисления. Для приготовления катализатора с определенным фазовым составом поверхности его обрабатывали в проточном реакторе в течение 10 ч при 670 К реакционной смесью, содержащей 5% изобутилена в воздухе. Анализ продуктов реакции проводили хроматографически на хроматографе «Вырухром» с детектором по теплопроводности. Удельную поверхность катализаторов определяли методом тепловой десорбции азота, а их фазовый состав — на дифрактометре «ДРОН-3» с медным анодом. ИК-спектры катализаторов снимали на спектрофотометре ИКС-29.

Результаты испытаний показали, что после УЗ-обработки готового Fe—Te—Mo—O-катализатора его удельная поверхность изменилась от 0,9 до 1,2 м²/г, т. е. увеличилась на 30%. Каталитические свойства этой серии катализаторов представлены на рис. 1. Во всем исследованном интервале температур¹ каталитическая активность УЗ-обработанного катализатора выше, чем неактивированного, причем при низких температурах (570–610 К) и низких степенях конверсии исходного олефина она увеличивается на 35–50% и снижается с повышением степени превращения олефина.

Селективность образования метакролеина выше на необработанном катализаторе, разность в селективности значительно увеличивается с повышением температуры или конверсии изобутилена. Снижение избирательности при этом связано с образованием продуктов глубокого окисления (СО и СО₂). Следовательно, при УЗ-обработке готового катализатора его поверхность увеличивается, по-видимому, в основном за счет очень мелких пор, из которых образовавшийся метакролеин трудно десорбируется, и там происходят процессы его глубокого окисления.

Исследования каталитических свойств катализатора, активированного акустическим воздействием в процессе его приготовления в реакциях парафазового окисления изобутилена (рис. 2), метилового и этилового спиртов (рис. 3), показали, что в этом случае активность УЗ-обработанного катализатора, определенная по степени превращения субстрата, при низких конверсиях последнего в 2 раза выше, чем неактивированного.

Однако избирательность по альдегидам выше на катализаторе, полученном без УЗ-обработки. Необходимо отметить, что при окислении этилового спирта избирательность по ацетальдегиду начинает различаться на активированном катализаторе только при степени конверсии этанола $\geq 90\%$. При 100%-ной степени превращения спирта селективность по ацетальдегиду на этом контакте в условиях исследований составляет 90%.

¹ Температура в реакторе поддерживалась с точностью ± 2 К спиральным электрическим подогревателями.

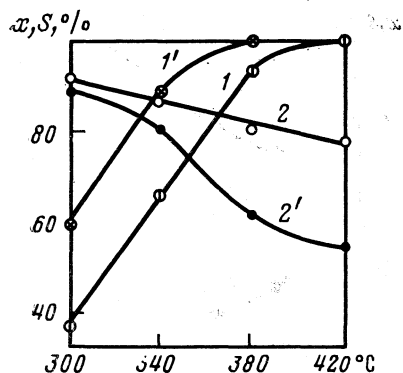


Рис. 1

Рис. 1. Влияние УЗ-обработки готового катализатора на его каталитические свойства в процессе окисления изобутилена на импульсной установке; 1, 2 – конверсия изобутилена и селективность по метакролеину на неактивированном катализаторе; 1', 2' – то же на катализаторе, активированном ультразвуком. Количество катализатора 1 г, объем импульса 12,5 см³, скорость потока 2 л/ч

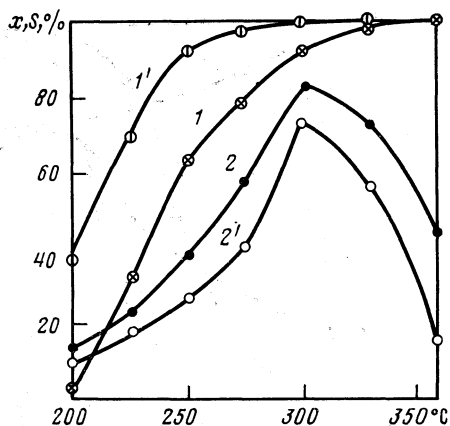


Рис. 2

Рис. 2. Влияние УЗ-обработки катализатора в процессе его приготовления на его каталитические свойства в реакции окисления изобутилена. Условия и обозначения см. рис. 1

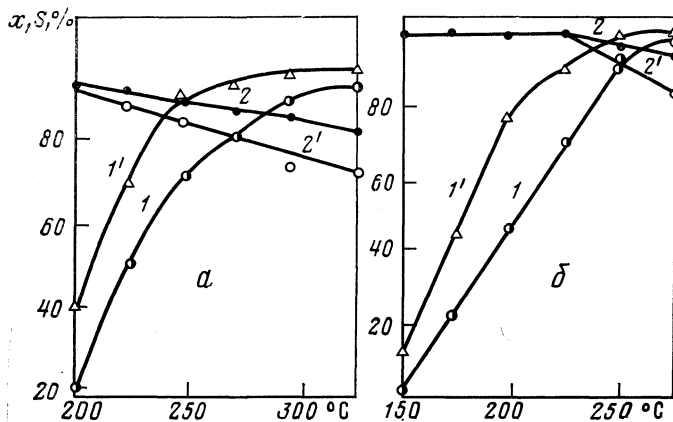


Рис. 3. Влияние УЗ-обработки готового катализатора на его каталитические свойства в реакции окисления металлического (а) и этилового (б) спиртов; 1, 2 – конверсия спирта и селективность по альдегиду. Остальные условия и обозначения см. рис. 1

Каталитические свойства катализаторов, предварительно активированных перед испытаниями смесью изобутилена (5 об.%) с воздухом, показаны на рис. 4. Как видим, в этом случае при степенях превращения 90% более активным и избирательным является УЗ-обработанный катализатор. Активация катализатора смесью изобутилена с воздухом приводит к восстановлению его фазового состава, который определяет каталитические свойства [7]. Катализаторы, оптимальные в реакции образования метакролеина, формируются под воздействием реакционной смеси та-

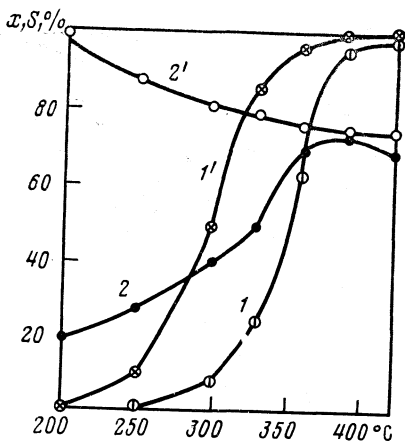


Рис. 4

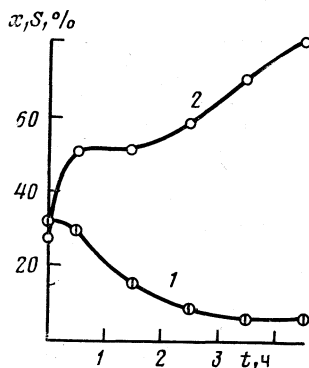


Рис. 5

Рис. 4. Влияние УЗ-активации катализатора и последующей его активации изобутиленом на его каталитические свойства в реакции окисления изобутилена. Остальные условия и обозначения см. рис. 1

Рис. 5. Влияние времени активации катализатора, обработанного ультразвуком и изобутиленом, на его каталитические свойства в реакции окисления изобутилена; 1 — конверсия изобутилена, 2 — селективность по метакролеину

ного состава, который применяется нами для активации (5 об. % изобутилена в воздухе [7]).

Изменение каталитических свойств УЗ-обработанного катализатора при его активации смесью изобутилена с воздухом показано на рис. 5. Под воздействием реакционной смеси значительно изменяются каталитические свойства контакта — степень превращения изобутилена снижается от 32 до 7%, селективность по метакролеину повышается от 27 до 80%.

Физико-химические характеристики испытанных катализаторов (таблица) имеют значительные различия. Обработка катализатора ультразвуком в процессе его приготовления повышает удельную поверхность свежеприготовленного контакта в 3 раза, при этом его пористость возрастает от 54 до 61%, в средний радиус пор уменьшается в два-три раза.

ИК-спектры этой серии катализаторов, снятые в вазелиновом масле, показали, что все приготовленные катализаторы (как УЗ-обработанные, так и необработанные), а также активированные изобутиленом, имеют полосы поглощения в одних и тех же областях. Основное отличие — наличие в спектре УЗ-обработанного и активированного изобутиленом катализатора более четких полос поглощения в тех областях, где эти пики для других катализаторов размыты. Кроме того, полосы поглощения данного катализатора несколько сдвинуты в высокочастотную область.

Анализируя фазовый состав катализатора, видим, что описанный выше катализатор отличается от необработанного ультразвуком и активированного изобутиленом наличием большего количества основной фазы, ответственной за селективное окисление изобутилена в метакролеин [8] (основные отражения 3,38; 3,34; 3,82 и др.). Катализатор, не обработанный ультразвуком и не активированный изобутиленом, содержит в своем составе в основном фазы MoO_3 и TeO_2 . Следовательно, УЗ-обработка катализатора повышает его удельную поверхность, пористость и при последующей активации изобутиленом благоприятствует образованию фазы, ак-

**Сравнительные физико-химические характеристики катализаторов
без УЗ-обработки и обработанных ультразвуком в процессе приготовления**

Катализатор	$s_{уд}$	h	$r_{ср} \cdot 10^7$	$R \cdot 10^6$	$E_{ТД}$	$R' \cdot 10^6$	$E'_{ТД}$	α	S
Без обработки	2,2; 1,9 *	54	2,3	2,0	142,0	2,0	117,0	92	82
УЗ-обработанный	6,6; 5,2 *	61	1,0	2,3	134,0	3,1	117,0	99	74

Обозначения: $s_{уд}$ — удельная поверхность, м²/г; h — пористость, %; $r_{ср}$ — средний радиус пор, м; R — основность по хемосорбции CH_3COOH при 413 К, ммоль/м²; $E_{ТД}$ и $E'_{ТД}$ — энергии активации термодесорбции для CH_3COOH и NH_3 , кДж/моль; R' — кислотность по хемосорбции NH_3 при 343 К, ммоль/м²; α — конверсия изобутилена при 573 К, %; S — селективность по метакролеину при 573 К, %.

тивной и избирательной в реакции получения метакролеина или же других альдегидов при окислении спиртов. Все эти факторы значительно повышают каталитическую активность исходного материала.

Как показано в работах [9, 10], большую роль в протекании реакции окисления изобутилена играют поверхностные кислотные и основные центры. Поверхностную кислотность и основность испытанных катализаторов определяли по хемосорбции в импульсной установке NH_3 и CH_3COOH соответственно. Как свидетельствуют полученные данные (таблица), УЗ-обработанные катализаторы имеют на поверхности большее количество как кислотных, так и основных центров. Энергия активации десорбции этих продуктов с поверхности катализаторов примерно одинакова на обоих катализаторах. Следовательно, УЗ-обработка увеличивает только количество активных центров на поверхности, но не изменяет их энергетических параметров.

Таким образом, приготовление катализаторов методом УЗ-воздействия дает возможность формировать качественно иную активную и более стабильную контактную массу. Формирование катализаторов при УЗ-кавитации позволяет получить продукт более тонкой дисперсности с прочной и активной каталитической структурой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Марголис Л. Я. Окисление углеводородов на гетерогенных катализаторах. М.: Химия, 1977. 327 с.
2. Жизневский В. М., Толопко Д. К., Федевич Е. В. // Нефтехимия. 1968. Т. 8. № 2. С. 224.
3. Жизневский В. М., Якубовская Л. Ф., Толопко Д. К. // Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. № 4. С. 953.
4. Жизневский В. М., Ключковский А. И., Куновская Н. И. и др. Способ получения метакролеина. Заявл. 9.09.1965, А. с. 194798 СССР. Б. И. 1967. № 9. МКИ № С07с, ВОИ.
5. Жизневский В. М., Ключковский А. И., Куновская Н. И. и др. Способ получения метакролеина: А. с. 187002 СССР // Б. И. 1966. № 20. МКИ № С07с, ВОИ.
6. Голодец Г. И. Гетерогенно-каталитическое окисление органических веществ. Киев: Наук. думка, 1978. 375 с.
7. Жизневский В. М., Федевич Е. В., Толопко Д. К. и др. // Кинетика и катализ. 1974. Т. 15. № 2. С. 381.
8. Жизневский В. М., Иванык Л. И., Толопко Д. К. // Катализ и катализаторы. Киев: Наук. думка, 1978. Вып. 16. С. 64–68.
9. Белокопытов Ю. В., Холявенко К. М., Рубаник М. Я. // Там же. 1971. С. 13–17.
10. Голодец Г. И. // Докл. АН СССР. 1969. Т. 164. № 6. С. 1334.

Львовский политехнический институт
им. Ленинского комсомола

Поступила в редакцию
11.XII.1987

УДК 534.29:66.084

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПОЛЕ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ВОЛН VI. КАТАЛИТИЧЕСКИЙ РАСПАД ГИДРОПЕРОКСИДА ЦИКЛОГЕКСИЛА

Реутский В. В., Старчевский В. Л., Мокрый Е. Н.

Изучено влияние ультразвука на процесс каталитического разложения гидропероксида циклогексана. Определены константы скорости расходования гидропероксида циклогексана в поле ультразвуковых волн в присутствии стеарата кобальта. Показано, что распад гидропероксида циклогексана ламитируется стадией образования комплекса металл-гидропероксид. Тормозящее действие ультразвука в процессе каталитического разложения гидропероксида циклогексана объяснено тем, что ультразвук замедляет образование комплекса металл-гидропероксид; при распаде гидропероксида циклогексана без катализатора, ультразвук на скорость распада не влияет.

Ультразвуковое (УЗ) воздействие на процесс каталитического окисления циклогексана приводит к увеличению скорости окисления [1], что связано с влиянием ультразвука на элементарные стадии процесса. Нами изучено влияние ультразвука на процесс каталитического разложения гидропероксида циклогексана, который в процессе окисления циклогексана отвечает за вырожденное разветвление цепей.

Экспериментальная часть

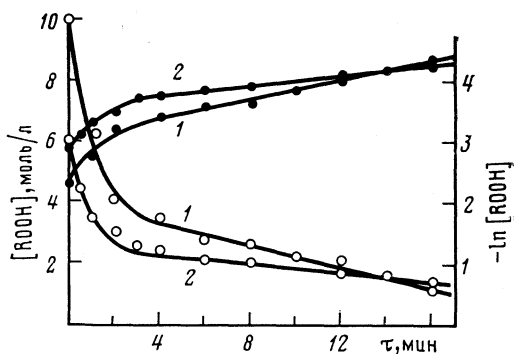
Опыты по каталитическому разложению гидропероксида циклогексана проводились в стеклянном реакторе барботажного типа в среде аргона при 60–75° С. Гидропероксид циклогексана получали по методике, описанной в [2]. В качестве катализатора использовали стеарат кобальта в концентрации $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

В реактор заливали 30 мл раствора гидропероксида циклогексана в циклогексане, концентрация гидропероксида циклогексана менялась в пределах 0,01–0,12 моль/л. Ультразвуковые колебания частотой 22 или 44 кГц, генерируемые магнитоотриктором, передавались с помощью волновода, погруженного в циклогексан. По ходу эксперимента отбирали пробы, в которых определяли содержание гидропероксида циклогексана. Мощность ультразвука – 80 Вт. Площадь торца волновода 176 мм². При мощности меньше 22 Вт ультразвук на распад гидропероксида циклогексана не влияет.

Обсуждение результатов

Изучено два варианта УЗ-воздействия на процесс каталитического распада гидропероксида циклогексана: 1) каталитический распад гидропероксида циклогексана в поле УЗ-волн; 2) предварительное озвучивание раствора катализатора в циклогексане, распад гидропероксида про-

Рис. 1. Кинетические кривые каталитического разложения гидропероксида циклогексила и их полулогарифмические анаморфозы при 60 (1) и 75° С (2)



водили без ультразвука. Отметим, что в отсутствие катализатора в данных условиях ультразвук не влияет на распад гидропероксида циклогексила, так же как не влияет на распад пероксиуксусной [3] и пероксикротоновой [4] кислот при окислении соответствующих альдегидов в УЗ-поле.

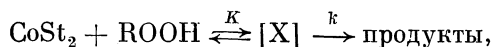
На рис. 1 приведены примеры кинетических кривых расщедования гидропероксида циклогексила в присутствии стеарата кобальта. Видно, что распад гидропероксида сначала идет быстро, а затем резко замедляется. Это связано с переходом Co^{2+} в Co^{3+} ; ион Co^{3+} менее активен в реакции распада гидропероксида циклогексила, и установлением равновесия между окисленной и восстановленной формами катализатора. По кривым расщедования гидропероксида циклогексила (рис. 1) строим полулогарифмическую анаморфозу в координатах $\ln[ROOH] - \tau$ и по тангенсу угла наклона спрямленного участка кривой определяем псевдомолекулярную константу скорости распада гидропероксида циклогексила первого порядка:

$$W = -d[ROOH]/dt = k_0[ROOH]_0,$$

$$\ln[ROOH] = -k_0 t + \ln[ROOH]_0,$$

где k_0 — псевдомолекулярная константа скорости распада гидропероксида циклогексила.

Зависимости скорости распада гидропероксида циклогексила от ее начальной концентрации при различных условиях проведения эксперимента представлены на рис. 2. По мере увеличения $[ROOH]_0$ скорость разложения гидропероксида циклогексила без ультразвука (рис. 2, а) и в поле ультразвуковых волн частотой 22 кГц (рис. 2, б) растет, приближаясь к предельному значению, что свидетельствует об образовании промежуточного комплекса гидропероксид — катализатор [5]:



где $[X]$ — комплекс катализатор — гидропероксид.

Кинетическое уравнение расщедования гидропероксида циклогексила в соответствии с этой схемой имеет вид:

$$\frac{1}{W} = \frac{1}{kK[CoSt_2]_0} \times \frac{1}{[ROOH]_0} + \frac{1}{k[CoSt_2]_0}.$$

Из графика $1/W - 1/[ROOH]_0$ по тангенсу угла наклона прямой определяют произведение констант kK , а по отрезку, отсекаемому прямой на оси ординат — константу скорости распада комплекса k . Полученные значе-

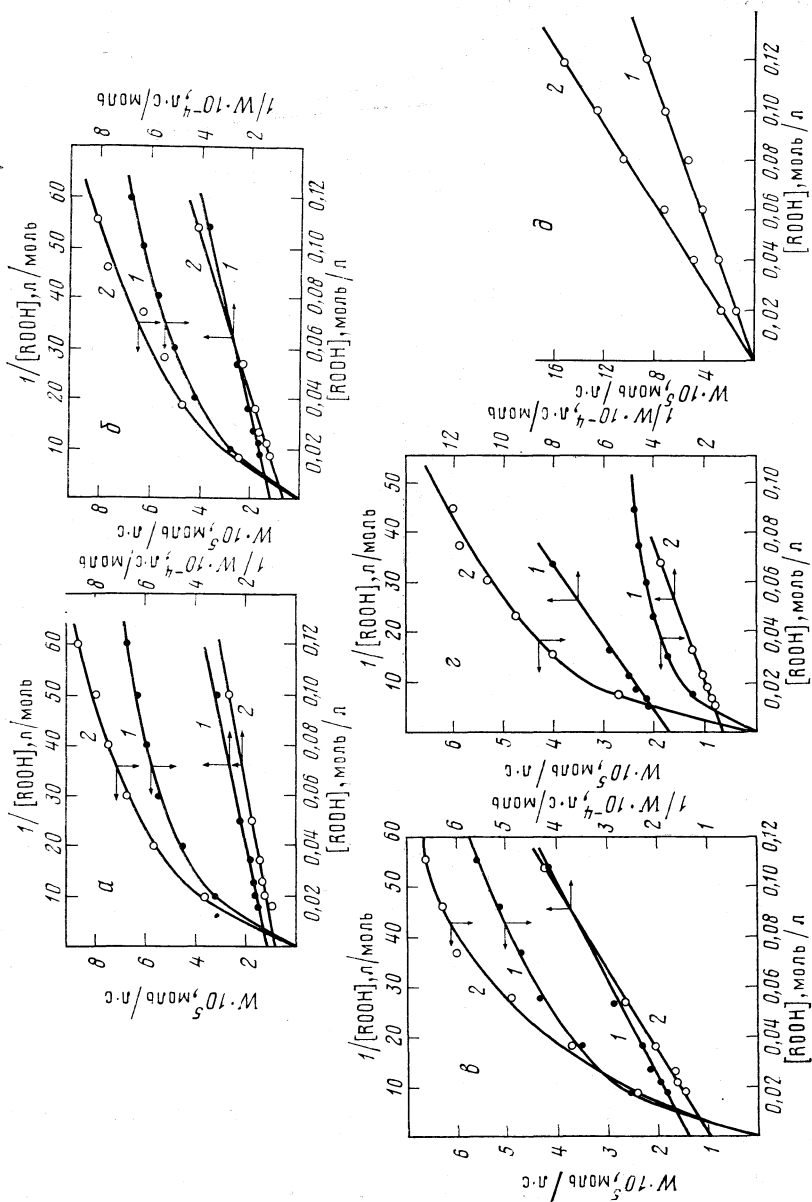


Рис. 2. Зависимости скорости каталитического разложения гидропероксида цилогексила от его начальной концентрации при различных условиях проведения эксперимента: а — без ультразвука; б — в поле ультразвуковых волн частотой 22 кГц; в и г — без ультразвука на катализаторе, предварительно обработанном ультразвуком частотой 22 и 44 кГц соответственно; д — в поле УЗ-волн частотой 44 кГц при 60 (1) и 75° С (2)

Константы распада гидропероксида циклогексила при различных условиях эксперимента (f – частота УЗ-обработки)

$t, ^\circ\text{C}$	$k, \text{с}^{-1}$	K	$k_p, \text{с}^{-1}$	$f, \text{кГц}$	$t, ^\circ\text{C}$	$k, \text{с}^{-1}$	K	$k_p, \text{с}^{-1}$	$f, \text{кГц}$
75	0,27	13,0	3,51	22	75	0,17	22,2	3,77	44 *
60	0,18	21,0	3,78	22	60	0,06	48,6	2,92	44 *
75	0,21	16,0	3,36	22 *	75	0,22	25,5	5,61	—
60	0,15	26,0	3,90	22 *	60	0,17	33,6	5,71	—
75	—	—	1,26	44					
60	—	—	0,70	44					

Примечания. Температуру поддерживали с точностью $\pm 0,5 \text{ K}$ подачей в рубашку реактора охлаждающей смеси из ультрагермостата; $k_p = kK$; звездочкой отмечены значения f полученные на предварительно озвученном катализаторе.

ния констант равновесия K и скорости распада k комплекса катализатор – гидропероксид представлены в таблице.

Как видно из представленных результатов, константа равновесия комплекса катализатор – гидропероксид при разложении гидропероксида циклогексила в поле УЗ-волн значительно меньше полученной при распаде гидропероксида без ультразвука. Константа распада комплекса под действием ультразвука практически не изменяется. Суммарная константа скорости распада гидропероксида циклогексила $k_p = kK$ при $[\text{ROOH}] < 0,02$ моль/л в УЗ-поле также меньше полученной при распаде гидропероксида циклогексила без ультразвука. Аналогичные результаты получены при распаде гидропероксида циклогексила на предварительно озвученном катализаторе. При распаде гидропероксида циклогексила в присутствии стеарата кобальта в поле УЗ-волн частотой 44 кГц образования комплекса катализатор – гидропероксид не обнаружено.

Как видно из полученных данных, УЗ-воздействие затрудняет образование промежуточного комплекса катализатор – гидропероксид, и, как следствие, замедляет распад гидропероксида циклогексила. Таким образом, можно сделать вывод, что ультразвук тормозит реакции вырожденного разветвления цепей в процессе каталитического окисления циклогексана, а увеличение общей скорости окисления циклогексана под воздействием УЗ-волн обусловлено, по-видимому, дополнительным иницированием радикалов на стадии зарождения цепей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мокрый Е. Н., Старчевский В. Л. Ультразвук в процессах окисления органических соединений. Львов: Вища школа, 1987. С. 75.
2. Farkas A., Passaglia E. // J. Amer. Chem. Soc. 1950. V. 72. P. 3333.
3. Мокрый Е. Н., Старчевский В. Л., Реугский В. В. // Докл. АН УССР. Сер. Б. Геол., хим., и биол. науки, 1986. № 7. С. 36.
4. Мокрый Е. Н., Василина Т. В. // Тез. докл. Всесоюз. науч. симп. Акустическая кавитация и применение ультразвука в химической технологии. Львов, 1985. С. 53.
5. Майзус З. К., Скибида И. П., Эмануэль Н. М. // Журн. физ. химии. 1966. Т. 40. С. 332.

Львовский политехнический институт
им. Ленинского комсомола

Поступила в редакцию
11.XII.1987

УДК 661.183.6.001.5

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНЫХ
ЦЕОЛИТОВ ЦВН***Горбаткина И. Е., Хусид Б. Л., Коновальчиков Л. Д.,
Нефедов Б. К., Чукин Г. Д., Опекунов В. Н.*

Изучены физико-химические свойства цеолитов ЦВН с низким содержанием натрия. Методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа установлена их принадлежность к семейству пентасилов. С помощью электронной микроскопии показано, что кристаллы ЦВН хорошо огранены, их размеры достигают 20 мкм. Методом дериватографии показана высокая термостабильность каркаса цеолитов, не разрушающегося до 1250°С, что свойственно Н-формам цеолитов. С помощью метода рентгенофотозлектронной спектроскопии установлен близкий характер распределения элементов исходного и прокаленного цеолитов ЦВН по глубине кристаллита, что коренным образом отличает ЦВН от других органосодержащих пентасилов.

Известно, что высококремнеземные (ВК) цеолиты в исходной натриевой форме каталитически малоактивны [1, 2]. Для получения активной формы их подвергают катионному обмену, что связано с большим количеством вредных стоков, требующих утилизации. Использование же цеолитов с низким содержанием натрия, полученных прямым синтезом, представляется перспективным, так как позволит упростить технологию производства цеолитов и катализаторов на их основе. Нами прямым синтезом получены ВК-цеолиты с низким содержанием натрия ($\ll 0,1$ мас. %), названные ЦВН. Цель работы — исследование физико-химических свойств этих цеолитов и сравнение их с другими отечественными ВК-цеолитами марок ЦВК-I и ЦВК-XI.

Экспериментальная часть

Исследовали три образца цеолита ЦВН с разным содержанием натрия (табл. 1). Степень кристалличности и кислотные свойства цеолитов исследованы с помощью ИК-спектрометра «Perkin-Elmer-337». Дифференциально-термический анализ (ДТА) и термогравиметрические (ТГ) измерения проведены на дериватографе Q-1500 MOM. Для определения соотношений компонентов на поверхности и в объеме кристаллитов цеолита использовали РФЭ-спектрометр «VG ESCALAB-5». В работе применяли методы РФА («Дрон-2») и просвечивающей микроскопии (УЭМВ-100К).

Обсуждение результатов

ИК-спектральные исследования каркаса синтезированных цеолитов ЦВН показали, что образцы имеют спектр в области 1200—400 см⁻¹, характерный для пентасилов семейства ZSM. По полосе 545 см⁻¹ была оценена степень кристалличности цеолитов (табл. 1). Примесных фаз обнаружено не было (рис. 1). Рентгенографический анализ подтвердил высо-

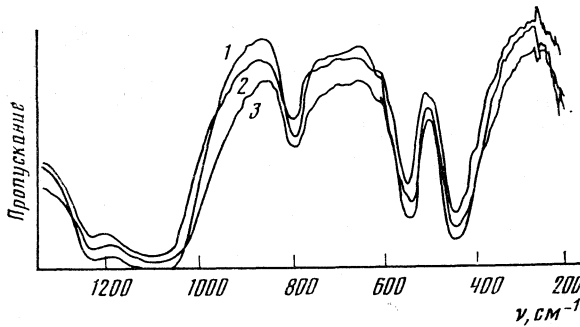


Рис. 1. ИК-спектры каркаса цеолитов ЦВН, 1, 2 и 3 — номера образцов (см. табл. 1)

кую степень кристалличности и фазовой чистоты образцов цеолитов ЦВН. Наблюдение кристаллов с помощью просвечивающей микроскопии показало, что кристаллы ЦВН хорошо огранены, имеют форму параллелепипедов; грани прямоугольные. На самых больших противоположных гранях, имеющих форму вытянутых шестиугольников, расположены дополнительные террасчатые элементы. Длина кристаллов 10–20 мкм, ширина 2–6 мкм (рис. 2).

Синтезированные цеолиты ЦВН обладают высокими значениями адсорбционной емкости по парам *n*-гептана (табл. 1), что также указывает на высокую фазовую чистоту цеолита. Подобно другим высококремнезем-

Таблица 1

Образец	E_1	E_2	Na ₂ O, масс. %	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ , моль/моль	K, отн. %	m_1	m_2
1	0,09	0,21	0,19	49	100	9,30	3,32
2	0,07	0,20	0,12	61	95	8,90	3,15
3	0,07	0,22	0,08	54	100	7,80	2,75

Обозначения: E_1 и E_2 — адсорбционные емкости по парам воды ($p/p_s = 0,1$) и гептана ($p/p_s = 0,4$), см³/г; K — степень кристалличности; m_1 и m_2 — потеря массы OK+H₂O и H₂O образцами цеолитов, мг.

Таблица 2

Атомные отношения химических элементов в исходной (1) и активированной (2) формах ЦВН (τ — время обработки аргоном)

τ , мин	Si/Al		Na/Al		N/Al		N/Si	
	1	2	1	2	1	2	1	2
0	12,73	13,50	0,24	0,2	0,52	—	4,1	—
2	14,70	15,94	—	—	0,58	—	3,9	—
5	18,10	20,0	—	—	0,64	—	3,5	—
10	17,18	23,93	—	—	0,50	—	2,9	—
20	20,95	25,09	—	—	0,71	—	3,2	—
45	22,15	25,39	0,1	0,1	0,56	—	2,5	—
60	25,26	26,06	0,1	0,1	0,73	—	2,9	—

Примечание. Каждому атому азота соответствует одна молекула органического азотсодержащего компонента.

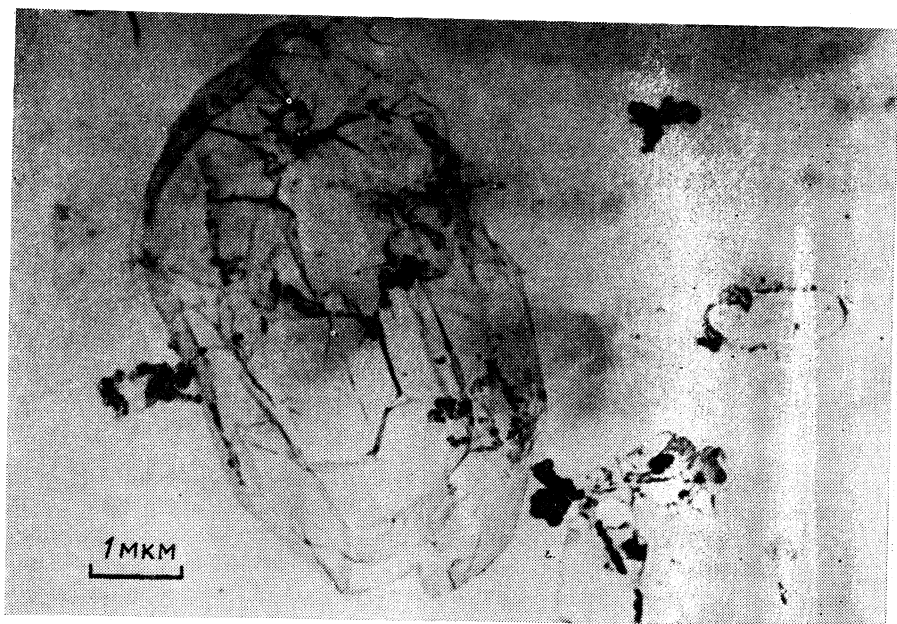


Рис. 2. Фотография кристалла цеолита ЦВН (метод просвечивающей электронной микроскопии)

ным цеолитам [3], цеолиты ЦВН проявляют ярко выраженные гидрофобные свойства (табл. 1). На основании результатов дериватографических исследований по анализу кривой ТГ (рис. 3, табл. 1) установлено, что содержание воды, удаляющейся при нагреве из образца, пропорционально содержанию натрия. В отличие от данных [3] нами не было установлено зависимости содержания воды в цеолите от мольного отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (табл. 1).

Дериватографические исследования исходных образцов ЦВН показали также, что кроме эндотермических пиков, обусловленных потерей физически сорбированной воды и воды, связанной с катионами Na^+ (рис. 3, кривая ДТА, пики до 100°C), имеются экзотермические пики. Они образуются при окислении органического компонента (ОК), который последовательно удаляется с цеолита с термодеструкцией (пики $325\text{--}610^\circ\text{C}$). На кривых ДТА присутствуют также и эндо-экзо-эффекты, связанные с перестройкой кристаллической структуры типа ZSM в кристобалит через стадию аморфизации (пики $1250\text{--}1355^\circ\text{C}$) [4]. Разрушение кристаллической структуры цеолита при 1250°C характерно для водородной формы цеолита [5, 6], у которой атомное отношение $\text{Na}/\text{Al} < 1$. Следовательно, исходный цеолит ЦВН по термической стабильности решетки подобен водородной форме ВК-цеолитов, которую обычно получают катионным обменом Na^+ на $\text{H}^+(\text{NH}_4^+)$.

Различия в температуре (скорости) термодесорбции органического компонента, как было показано в [7], обусловлены тремя основными положениями ОК в структуре цеолита: 1) на внешней поверхности кристаллов цеолита; 2) в каналах цеолита как структурообразователя, не компенсирующего избыток электронной плотности $[\text{AlO}_4]^-$ -тетраэдров; 3) как компенсирующего органического катиона, причем в последнем случае:

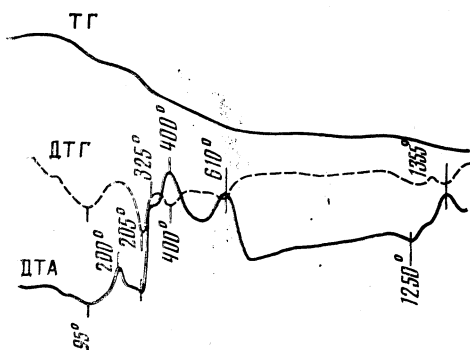


Рис. 3

Рис. 3. Дериватограмма образца цеолита ЦВН

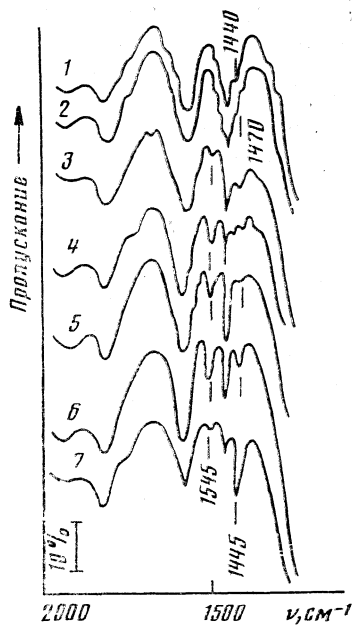


Рис. 4

Рис. 4. ИК-спектры цеолита ЦВН в процессе термовакуумирования и адсорбции пиридина: 1 - исходный образец; 2 - вакуумирован при 50° С; 3 - вакуумирован при 300° С+адсорбция Ру; 4 - вакуумирован при 400° С+адсорбция Ру; 5 - вакуумирован при 300° С; 6 - вакуумирован при 500° С+адсорбция Ру; 7 - вакуумирован при 750° С+адсорбция Ру

катион удаляется при более высокой температуре вследствие более прочной связи с каркасом. Анализ кривых ДТА и ДТГ (рис. 3) показывает, что основная часть ОК удаляется при температуре свыше 600° С, следовательно, ОК находится в структуре цеолита ЦВН преимущественно в виде компенсирующего катиона. Высокая температура удаления ОК из ЦВН, возможно, обусловлена более сильным его связыванием с каркасом. Удаление органического компонента из цеолитов ЦВН отличается от удаления ОК из цеолитов ЦВК-I и ЦВК-XI [7, 8], в которых органический компонент выступает в меньшей степени компенсирующим катионом, чем в цеолите ЦВН, так как ЦВК-I и ЦВК-XI содержат избыточное количество катионов Na⁺. Поэтому основная часть ОК, входящая в состав цеолитов ЦВК-I и ЦВК-XI, удаляется при более низких температурах (до 500 и 200° С соответственно).

Таким образом, дериватографические исследования позволили установить, что поведение цеолита ЦВН подобно поведению ВК-цеолитов типа ЦВК в водородной форме и органический компонент является компенсирующим катионом.

Исследования методом РФЭС показали (табл. 2), что на каждый атом алюминия приходится 0,24 атома Na+0,52 атома N. Даже на внешней поверхности кристаллита не все потенциальные вакансии [AlO₄]-тетраэдров скомпенсированы ионами Na⁺ или ОК⁺. Оставшиеся 0,24 атома

алюминия, как мы и предполагали, вероятно, компенсируются другими функциональными группами органического соединения.

Распределение активных элементов по глубине кристаллита для разных типов ВК-цеолитов различаются [9—11].

Атомные отношения Si/Al на поверхности и в объеме (на глубине 500—1000 Å) для цеолитов ЦВН, ЦВК-I, ЦВК-XI в исходной (1) и активированной (2) формах приведены ниже:

Цеолит Форма	ЦВН		ЦВК-I		ЦВК-XI	
	1	2	1	2	1	2
Si/Al (на поверхности)	12,7	13,5	23,0	34,0	46,0	54,0
Si/Al (в объеме)	25,3	26,0	24,0	28,0	29,0	29,0

В цеолитах типа ЦВН поверхность обогащена алюминием и симбатно с ним изменяется содержание азота, что также подтверждает компенсирующий характер органического катиона для $[AlO_4]^-$ -тетраэдра. Для некоторых образцов цеолитов ЦВК-XI и ЦВК-I [5] поверхность обогащена кремнием, для других образцов ЦВК-I алюминий включается в решетку цеолита равномерно. В ходе активации в ЦВН не происходит изменений молярных соотношений основных компонентов Si и Al, в то время как для других ВК-цеолитов после активации отношения компонентов изменяются по сравнению со значениями для их исходных форм. Такое преимущество ЦВН дает возможность получить определенное распределение элементов при синтезе цеолита и сохранить его в ходе активации при использовании в катализе.

ИК-спектроскопические исследования кислотности исходных цеолитов ЦВН, подвергнутых термовакуумированию и адсорбции пиридина, показали, что образование заметного количества кислотных центров происходит уже при частичном удалении ОК (рис. 4, спектр 3). При дальнейшем удалении ОК при 400°С и адсорбции пиридина интенсивность полосы, принадлежащей RuH^+ и связанной с В-кислотными центрами, становится максимальной (рис. 4, спектр 4). Эти центры обладают достаточно сильной кислотностью, так как пиридин с них удаляется незначительно при вакуумировании образца при 300°С (рис. 4, спектр 5). Льюисовские (L) центры в таком образце отсутствуют. Бренстедовские (B) центры начинают переходить в L-центры при 500°С (рис. 4, спектр 6). Однако при 750°С в образце еще обнаруживается небольшое количество протонных вакансий, способных к регидроксилированию B-центров в присутствии паров воды (рис. 4, спектр 7).

Таким образом, проведенные физико-химические исследования цеолитов ЦВН показали: 1) синтезированные цеолиты являются аналогами пентасилов, обладают высокой кристалличностью, крупными размерами кристаллов (до 20 мкм); 2) после прокаливания цеолиты ЦВН представляют собой H-форму, обладают кислотными B- и L-центрами; 3) каркас цеолита термостабилен и не разрушается до 1250°С; 4) распределение атомов алюминия по глубине кристаллита неравномерно: количество Al убывает в глубину, что обуславливает высокую концентрацию активных центров на внешней поверхности цеолита, активация ЦВН прокаливанием не изменяет распределения атомов Al; 5) ОК включается в цеолит при синтезе равномерно, пропорционально содержанию $[AlO_4]^-$ -тетраэдров и становится наряду с незначительным количеством Na^+ органическим компенсирующим катионом.

Авторы благодарят Квашонкина В. И. за проведенные электронно-микроскопические исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Цуцма М. Л.* // Химия цеолитов и катализ на цеолитах/Под ред. Дж. Рабо-М.: Мир, 1980. С. 20.
2. *Барер Р.* Гидротермальная химия цеолитов. М.: Мир, 1985. С. 38.
3. *Лимова Т. В., Мегедь Н. Ф., Мирский Я. В., Неймарк И. Б.* // Химия и технология топлив и масел. 1982. № 6. С. 11.
4. *Чукин Г. Д., Хусид Б. Л., Нефедов Б. К., Михайлов В. И.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1984. Т. 20. № 10. С. 1711.
5. *Хусид Б. Л., Чукин Г. Д., Гулыев Ч., Нефедов Б. К.* // Кинетика и катализ. 1987. Т. 28. № 4. С. 938.
6. *Чукин Г. Д., Хусид Б. Л., Топчиева К. В. и др.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 3. С. 668.
7. *Чукин Г. Д., Хусид Б. Л., Василенко Г. В., Белан Г. Б.* // Химия и технология топлив и масел. 1986. № 5. С. 27.
8. *Хусид Б. Л.* Структура и физико-химические свойства высококремнеземных цеолитов — катализаторов нефтехимии: Дис. ... канд. хим. наук. М.: ВНИИ НП, 1986. 216 с.
9. *Чукин Г. Д., Хусид Б. Л., Ждан П. А. и др.* // Кинетика и катализ. 1988. Т. 29. № 1. С. 231.
10. *Hughes A. E., Wilshier K. G. et al.* // J. Catal. 1983. V. 80. P. 221.
11. *Derouane E. G., Gilson J. P. et al.* // Ibid. 1984. V. 71. P. 447.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
по переработке нефти
Москва

Поступила в редакцию
20.I.1988

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.8

РАСТВОРЫ КАК МНОГОУРОВНЕВЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

Гуриков Ю. В.

Предложен системный подход к описанию функций жидкой среды, рассматривающий растворы как сложные многоуровневые физико-химические системы. При определенных предположениях о соотношении характерных времен динамических процессов в подсистемах растворенного вещества (осмотическая подсистема) и растворителя построена фундаментальная система уравнений, определяющая временное поведение и равновесные свойства осмотической подсистемы, находящейся в динамическом взаимодействии с растворителем. Получено уравнение, определяющее форму эффективной потенциальной поверхности для неравновесного ансамбля частиц растворенного вещества в режиме Смолуховского.

Одной из нерешенных проблем теории растворов является проблема количественного учета влияния растворителя на механизм и параметры физико-химических процессов в растворах [1]. Трудности ее решения связаны с многообразием функций жидкой среды. Одной из важнейших является та, в которой жидкость выступает как сплошная среда, наделенная способностью к внутреннему движению, и связанная с последней функция субстрата — материальной основы для распространения акустических колебаний [2]. Воздействие на жидкую среду интенсивных акустических волн порождает в ней спектр релаксационных процессов [3], вызванных нарушением равновесного распределения энергии молекулярного движения по трансляционным, вращательным и колебательным степеням свободы, и может сопровождаться глубокими изменениями на атомно-молекулярном уровне [4]. Растворяющая функция среды лежит в основе многих физико-химических явлений и процессов. При проведении процессов в жидкой фазе растворитель выполняет функцию «реакционной среды», обеспечивающей необходимые условия оптимизации процесса.

Из сказанного следует, что функционирование жидкой среды определяется переплетением множества физико-химических факторов, действующих в разных пространственно-временных нишах. Поэтому мы предлагаем рассматривать раствор как сложную физико-химическую систему, состоящую из растворенных веществ (РВ), растворителя и продуктов их превращений, находящихся в динамическом взаимодействии между собою, и применить к ней принципы системного подхода [5]¹.

¹ Отметим, что данное здесь определение раствора является развитием взглядов Д. И. Менделеева на растворы как на «жидкие диссоциационные системы» [6].

Существование иерархической упорядоченности уровней описания молекулярных систем вытекает из сложной полиэдрической структуры фазового пространства [7]. Каждому уровню, характеризующемуся набором r устойчивых механических величин X_i , $i \in \{r\}$, соответствует определенная область D фазового пространства R , в которой пребывает фигуративная точка системы в течение характерного времени $\tau(D)$, пропорционального величине (мере) фазового объема $\Omega(D)$ области D . При сокращении описания или, иначе говоря, при уменьшении размерности r вектора состояния X мера области D увеличивается, т. е. происходит дelokализация фигуративной точки в фазовом пространстве. Это утверждение мы назвали принципом информационного вырождения (принцип фазового укрупнения) [7, 8]².

Принцип фазового укрупнения позволяет установить линейную упорядоченность (иерархию) уровней описания по величине фазового объема области D , соответствующей ей информационной энтропии $S(D) = -k_B \ln \Omega(D)$ (k_B — постоянная Больцмана), или по величине времени жизни макросостояния $\tau(D) \approx \exp(S(D)/k_B)$. В задачи системного подхода входят: 1) установление «вертикальной декомпозиции» уровней [5], основанное на идее статистического упрощения [10–12]; 2) построение моделей уровней и математических алгоритмов перехода от детализированного к сокращенному описанию. Решение первой задачи опирается на принцип фазового укрупнения, в соответствии с которым положение уровня в вертикальной декомпозиции тем выше, чем больше мера области локализации в фазовом пространстве.

Решение второй задачи требует разработки адекватных методов количественного описания поверхности полной энергии сложных многокомпонентных молекулярных систем на разных уровнях иерархии. Как известно, динамические и статистические свойства молекулярной системы полностью определяются ее «вакуумным гамильтонианом» [11–13], который учитывает все степени свободы и все взаимодействия между частицами динамической системы. При сокращении описания число независимых переменных уменьшается и возникает вопрос, можно ли и в каком смысле ввести для уровней сокращенного описания «эффективный гамильтониан», зависящий от переменных, определяющих состояние системы на данном уровне описания. Следует отметить, что в равновесной статистической механике идею эффективного гамильтониана предложил Ландау [13, 14]; концепция эффективного взаимодействия нашла перспективные применения в теории растворов и полярных жидкостей [8, 15–17]. В данной работе рассматривается задача о построении эффективной потенциальной поверхности для неравновесного ансамбля частиц РВ, образующих подсистему физико-химической системы растворитель — РВ.

Рассмотрим раствор, состоящий из N_α частиц РВ (α) и N_s молекул растворителя (s), заключенных в объеме V . Микросостояние раствора определяется заданием вектора $\Gamma \in R = R_\alpha \times R_s$, где R_ν — подпространство фазового пространства R , соответствующее подсистеме $\nu = \alpha, s$. Векторы Γ_ν каждого из подпространств R_ν образуются из пространственных координат Q_ν и соответствующих импульсов P_ν частиц сорта ν . Гамильтониан раствора запишем в виде суммы вакуумных гамильтонианов подсистем

² Строгое обоснование принципа фазового укрупнения применительно к системам с распределенными параметрами, вложенными в многомерные параметрические пространства, опирается на свойство счетной монотонности аддитивной меры [9], определенной как интеграл по области $D \subset R$, понимаемый в смысле интеграла Лебега.

и члена W , описывающего их взаимодействие

$$H(\Gamma) = H_\alpha(\Gamma_\alpha) + H_s(\Gamma_s) + W(Q_\alpha, Q_s). \quad (1)$$

Предполагается, что взаимодействие имеет потенциальный характер, т. е. зависит только от пространственных координат частиц РВ и растворителя.

Распределение вероятностей экземпляров статистического ансамбля в фазовом пространстве раствора в произвольный момент времени t определяется неравновесной функцией распределения (ФР) $\rho(\Gamma, t)$ — плотностью вероятности в R , подчиняющейся уравнению Лиувилля

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\Gamma, t) + iL(\Gamma)\rho(\Gamma, t) = 0, \quad (2)$$

где L — оператор Лиувилля для раствора; в соответствии с разложением (1) оператор L распадается на сумму трех слагаемых

$$L(\Gamma) = L_\alpha(\Gamma_\alpha) + L_s(\Gamma_s) + L_{\alpha s},$$

где $L_\nu(\Gamma_\nu)$ — операторы Лиувилля для подсистем. Полагая, что вакуумный гамильтониан подсистемы ν можно представить в виде суммы кинетической $T_\nu(P_\nu)$ и потенциальной $U_\nu(Q_\nu)$ энергий

$$H_\nu(\Gamma_\nu) = T_\nu(P_\nu) + U_\nu(Q_\nu), \quad (3)$$

запишем

$$iL_\nu(\Gamma_\nu)\rho = \sum_{i=1}^{N_\nu} \left(\frac{\partial}{\partial q_i^\nu} \left(\frac{\partial T}{\partial p_i^\nu} \rho \right) - \frac{\partial}{\partial p_i^\nu} \left(\frac{\partial U_\nu}{\partial q_i^\nu} \rho \right) \right). \quad (4)$$

Оператор $L_{\alpha s}$ учитывает динамическое взаимодействие подсистем, его можно разложить на сумму двух слагаемых, действующих в подпространствах R_α и/или R_s :

$$L_{\alpha s} = L_\alpha^{(s)}(\Gamma_\alpha) + L_s^{(\alpha)}(\Gamma_s), \quad (5)$$

где, например:

$$iL_\alpha^{(s)}(\Gamma_\alpha)\rho = - \sum_{i=1}^{N_\alpha} \frac{\partial}{\partial p_i^\alpha} \left(\frac{\partial W(Q_\alpha, Q_s)}{\partial q_i^\alpha} \rho \right). \quad (6)$$

Следуя Боголюбову [10], определим характерные времена динамических процессов в подсистемах

$$\tau_\nu = R_\nu / \bar{u}_\nu, \quad \nu = \alpha, s, \quad (7)$$

где R_ν — радиус действия межмолекулярных сил для частиц сорта ν , \bar{u}_ν — средняя тепловая скорость частиц сорта ν с массой m_ν . Если динамические процессы в α -подсистеме совершаются медленнее, чем в растворителе, т. е. если

$$\tau_\alpha \gg \tau_s, \quad (8)$$

что предполагается, то на больших временах $t \gg \tau_s$ в эволюции подсистемы РВ можно выделить особую стадию — обобщенный кинетический режим [18].

Условие (8) равносильно требованию

$$(R_s/R_\alpha)(m_s/m_\alpha)^{1/2} \ll 1. \quad (9)$$

Это равенство с избытком выполняется для подсистемы массивных броу-

новских частиц, оно удовлетворяется также, если массы частиц компонентов близки, но $R_\alpha \gg R_s$, т. е. если радиус действия силового поля, создаваемого в среде частицей РВ, превосходит радиус корреляций в растворителе. Такое условие выполняется, например, в случае растворов электролитов.

Считая, что условие (8) выполнено, составим уравнение движения для сокращенной ФР³ подсистемы РВ $\rho_\alpha(\Gamma_\alpha, t) = \int d\Gamma_s \rho(\Gamma, t)$ с учетом ее стохастической связи с подсистемой s (растворитель или фон). Интегрируя уравнение (2) по координатам и импульсам частиц растворителя с учетом того, что на границах ФР раствора обращается в нуль, получим

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_\alpha(\Gamma_\alpha, t) + i\tilde{L}_\alpha(\Gamma_\alpha) \rho_\alpha(\Gamma_\alpha, t) = 0, \quad (10)$$

где

$$i\tilde{L}_\alpha(\Gamma_\alpha) = iL_\alpha(\Gamma_\alpha) + iM_\alpha(\Gamma_\alpha). \quad (11)$$

Оператор $M_\alpha(\Gamma_\alpha)$ учитывает непотенциальное влияние фона на подсистему РВ, он определяется выражением

$$iM_\alpha(\Gamma_\alpha) = \int d\Gamma_s iL_\alpha^{(s)}(\Gamma_\alpha) \rho_s(\Gamma_s, t/\Gamma_\alpha), \quad (12)$$

где мы ввели условную ФР растворителя $\rho_s(\Gamma_s, t/\Gamma_\alpha) = \rho(\Gamma, t)/\rho_\alpha(\Gamma_\alpha, t)$, описывающую вероятностное распределение в растворителе при условии, что подсистема РВ находится в фиксированном микросостоянии Γ_α . Условная ФР растворителя имеет смысл в таких системах, в которых характерные времена динамических процессов в подсистемах достаточно сильно различаются.

Условная ФР $\rho_s(\Gamma_s, t/\Gamma_\alpha)$ описывает быстрые динамические вариации флуктуаций фона на малых временах $t \sim \tau_s$, но на больших временах $t \sim \tau_\alpha$ ее поведение определяется медленными процессами, порождаемыми взаимодействием с подсистемой РВ. На больших временах, таким образом, происходит синхронизация⁴ условной ФР растворителя с сокращенной ФР, в результате чего первая делается функционалом второй, т. е.

$$\rho_s(\Gamma_s, t/\Gamma_\alpha) = \rho_s[\Gamma_s/\Gamma_\alpha; \rho_\alpha(\Gamma_\alpha, t)]. \quad (13)$$

Теперь легко убедиться, что уравнение (10), описывающее эволюцию осмотической подсистемы, на больших временах перестает зависеть от динамических переменных фона. Принимая во внимание определения (6) и (12), преобразуем оператор $\tilde{L}_\alpha(\Gamma_\alpha)$ к форме, аналогичной вакуумному оператору (4); именно

$$i\tilde{L}_\alpha(\Gamma_\alpha) = \sum_{i=1}^{N_\alpha} \left(\frac{\partial}{\partial q_i^\alpha} \left(\frac{\partial W}{\partial p_i^\alpha} \rho_\alpha \right) - \frac{\partial}{\partial p_i^\alpha} (\tilde{f}_i^\alpha \rho_\alpha) \right),$$

где

$$\tilde{f}_i^\alpha(\Gamma_\alpha, t) = f_i^\alpha(Q_\alpha) + \int d\Gamma_s \frac{\partial W(Q_\alpha, Q_s)}{\partial q_i^\alpha} \rho_s[\Gamma_s/\Gamma_\alpha; \rho_\alpha] - \quad (14)$$

³ Функция распределения $\rho_\alpha(\Gamma_\alpha, t)$ должна быть нормирована на единицу, тогда она может интерпретироваться как плотность вероятности в фазовом пространстве R_α .

⁴ Идея синхронизации вышних ФР неравновесной системы с одночастичной ФР предложена Боголюбовым [10], она используется при выводе обобщенных кинетических уравнений [11, 12].

эффективная сила, действующая на частицу РВ i^α осмотической подсистемы при наличии в последней неравновесного процесса. Здесь $f_i^\alpha = -\partial U_\alpha(Q_\alpha)/\partial q_i^\alpha$ — сила, действующая на частицу РВ i^α со стороны остальных частиц α -подсистемы. Будучи функционалом сокращенной ФР $\rho_\alpha(\Gamma_\alpha, t)$, зависящей от координат и импульсов частиц РВ, эффективная сила f_i^α описывает самосогласованное силовое поле, которое включает также непотенциальное воздействие среды на частицы осмотической подсистемы раствора.

Представив неравновесную условную ФР среды в виде суммы равновесной условной ФР среды ($\beta=1/k_B T$)

$$\rho_s^\circ(\Gamma_s/Q_\alpha) = \exp(\beta(a(Q_\alpha) - H_s(\Gamma_s) - W(Q_\alpha, Q_s))),$$

где $a(Q_\alpha)$ — «локальная» свободная энергия среды во внешнем поле, создаваемом частицами РВ в конфигурации Q_α , и неравновесной поправки $\Delta\rho[\Gamma_\alpha; \rho_\alpha]$, разложим эффективную силу f_i^α на сумму

$$\tilde{f}_i^\alpha = \tilde{f}_i^{\alpha^\circ}(Q_\alpha) + \Delta\tilde{f}_i^\alpha(\Gamma_\alpha, t), \quad (15)$$

где $\tilde{f}_i^{\alpha^\circ} = -\partial U_{\alpha^\circ}(Q_\alpha)/\partial q_i^\alpha$ — равновесная эффективная сила, действующая на частицу i^α осмотической подсистемы в растворе, выражающаяся через равновесный эффективный потенциал $U_\alpha(Q_\alpha)$, который подчиняется интегро-дифференциальному уравнению, выведенному нами ранее [15, 19]. Второй член в правой части уравнения (15) выражается через неравновесную поправку $\Delta\rho$; этот член описывает необратимый перенос энергии и импульса от частиц α -подсистемы в среду.

Для нахождения явного вида неравновесной силы $\Delta\tilde{f}_i^\alpha$ необходимо найти неравновесную составляющую условной фазовой ФР среды в явном виде. Строго эта задача решается с помощью разложения по малому параметру $\lambda = \tau_s/\tau_\alpha$. Вывод многочастичного основного кинетического уравнения для осмотической подсистемы, взаимодействующей с растворителем, в первом порядке по λ описан в работе [18]. На кинетической стадии происходит релаксация за характерное время $\tau_p \sim \tau_\alpha$, выражающееся через корреляционную функцию межмолекулярной силы, действующей на частицу РВ со стороны молекул растворителя [11, 18], неравновесного распределения среды к стационарному распределению

$$\rho_\alpha(\Gamma_\alpha, t) = \text{const} \cdot \exp\left(-\sum_{i=1}^{N_\alpha} \frac{(p_i^\alpha - \bar{p}_i^\alpha) \cdot (p_i^\alpha - \bar{p}_i^\alpha)}{2m_\alpha k_B T}\right) F_\alpha(Q_\alpha, t), \quad (16)$$

где $\bar{p}_i^\alpha(Q_\alpha)$ — средний локальный импульс в точке Q_α конфигурационного пространства состояний осмотической подсистемы; $F_\alpha(Q_\alpha, t)$ — ФР в конфигурационном пространстве осмотической подсистемы. Интегрируя уравнение (10) по импульсам, получим уравнение для конфигурационной ФР

$$\frac{\partial}{\partial t} F_\alpha(Q_\alpha, t) + \sum_{i=1}^{N_\alpha} m_\alpha^{-1} \frac{\partial}{\partial p_i^\alpha} (\bar{p}_i^\alpha F_\alpha(Q_\alpha, t)) = 0. \quad (17)$$

Можно показать, что на временах $t \gg \tau_\alpha$ средний локальный импульс определяется выражением

$$\bar{p}_i^\alpha = -\tau_p k_B T \left(\frac{\partial \ln F_\alpha(Q_\alpha, t)}{\partial q_i^\alpha} + \beta \frac{\partial U_{\alpha^\circ}(Q_\alpha)}{\partial q_i^\alpha} \right). \quad (18)$$

При равновесии $\bar{p}_i^\alpha = 0$; в этом случае конфигурационная ФР переходит в свое равновесное значение $\ln F_\alpha^\circ(Q_\alpha, t) = -\beta \bar{U}_\alpha^\circ(Q_\alpha)$. В неравновесном случае можно ввести «неравновесный» эффективный гамильтониан

$$\ln F_\alpha(Q_\alpha, t) = -\beta \bar{U}_\alpha(Q_\alpha, t).$$

Подставив это выражение в уравнения (18) и (17), получим дифференциальное уравнение для неравновесного гамильтониана

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \bar{U}_\alpha(Q_\alpha, t) = & D \sum_{i=1}^{N_\alpha} \frac{\partial^2}{\partial q_i^\alpha \partial q_i^\alpha} (\bar{U}_\alpha(Q_\alpha, t) - \bar{U}_\alpha^\circ(Q_\alpha)) - \\ & - D\beta \sum_{i=1}^{N_\alpha} \frac{\partial}{\partial q_i^\alpha} \bar{U}_\alpha(Q_\alpha, t) \left(\frac{\partial}{\partial q_i^\alpha} \bar{U}_\alpha(Q_\alpha, t) - \frac{\partial}{\partial q_i^\alpha} \bar{U}_\alpha^\circ(Q_\alpha) \right), \end{aligned} \quad (19)$$

где $D = (k_B T / m_\alpha) \tau_p$ — «коэффициент конфигурационной диффузии».

Применительно к совокупности частиц РВ неравновесный эффективный гамильтониан можно представить в виде суммы соответствующих одночастичных вкладов и неравновесного эффективного потенциала $w_\alpha(Q_\alpha, t)$, определяемого соотношением

$$\bar{U}_\alpha(Q_\alpha, t) = - \sum_{i=1}^{N_\alpha} \psi(q_i^\alpha, t) + w_\alpha(Q_\alpha, t), \quad (20)$$

где $\psi(q, t) = k_B T \ln F_1^\alpha(q, t)$ — неравновесный избыточный химический потенциал осмотической подсистемы.

Легко убедиться, что если равновесный эффективный потенциал $\bar{U}_\alpha^\circ(Q_\alpha)$ обладает групповым свойством, т. е. что $\bar{U}_\alpha^\circ(Q_\alpha) = 0$, если все частицы совокупности Q_α «разбегаются» на большие расстояния друг от друга, то и неравновесный эффективный потенциал обладает групповым свойством. Подставив определение (20) в уравнение (19), получим дифференциальное уравнение для неравновесного эффективного потенциала

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} w_\alpha(Q_\alpha, t) = & D \sum_{i=1}^{N_\alpha} \frac{\partial^2}{\partial q_i^\alpha \partial q_i^\alpha} (\bar{U}_\alpha(Q_\alpha, t) - \bar{U}_\alpha^\circ(Q_\alpha)) - \\ & - D\beta \sum_{i=1}^{N_\alpha} \frac{\partial w_\alpha}{\partial q_i^\alpha} \left(\frac{\partial w_\alpha}{\partial q_i^\alpha} - \frac{\partial \bar{U}_\alpha^\circ}{\partial q_i^\alpha} \right) + 2D\beta \sum_{i=1}^{N_\alpha} \frac{\partial \Psi(q_i^\alpha, t)}{\partial q_i^\alpha} \frac{\partial w_\alpha}{\partial q_i^\alpha}. \end{aligned} \quad (21)$$

Уравнение (21) описывает релаксационный процесс в осмотической подсистеме, связанный с реорганизацией структур ближнего порядка в пространственно-неоднородной осмотической подсистеме. Это уравнение можно рассматривать как фундаментальное уравнение уровня, описывающее самосогласованное функционирование физико-химической системы на уровне Смолуховского [20].

Приведенный вывод показывает, что концепция эффективного взаимодействия возникает естественным образом в задаче о сокращении описания сложной физико-химической системы.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Энгелис С. Г., Тигер Р. П.* Кинетика реакций в жидкой фазе. М.: Химия, 1973.
2. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Механика сплошных сред. М.: ГИТТЛ, 1953 г.
3. *Михайлов И. Г., Соловьев В. А., Сырников Ю. П.* Основы молекулярной акустики. М.: Наука, 1964.
4. *Маргулис М. А.* Основы звукохимии. М.: Высш. шк., 1984.
5. *Месарович М., Мако Д., Такахага Ч.* Теория иерархических многоуровневых систем. М.: Мир, 1973.
6. *Сторонкин А. В., Доброгин Р. Б.* // Д. И. Менделеев. Научный архив. Растворы. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1961.
7. *Гуриков Ю. В.* // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 5. С. 1287.
8. *Гуриков Ю. В.* // Журн. структур. химии. 1984. Т. 25. № 2. С. 74.
9. *Кириллов А. А., Гвишиани А. Д.* Теоремы и задачи функционального анализа. М.: Наука, 1979.
10. *Боголюбов Н. Н.* Проблемы динамической теории в статистической физике. М.: Гостехиздат, 1946.
11. *Зубарев Д. Н.* Неравновесная статистическая термодинамика. М.: Наука, 1971.
12. *Куни Ф. М.* Статистическая физика и термодинамика. М.: Наука, 1981.
13. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Статистическая физика. Т. V. Ч. 1. Изд. 3-е. М.: Наука, 1976.
14. *Пагашинский А. З., Покровский В. А.* Флуктуационная теория фазовых переходов. Изд. 2-е. М.: Наука, 1982.
15. *Гуриков Ю. В.* // Теорет. и эксперим. химия. 1968. Т. 4. № 5. С. 616.
16. *Гуриков Ю. В.* // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 2. С. 439.
17. *Rowlinson J. S.* // Molec. Phys. 1984. V. 52. № 3. P. 567.
18. *Гуриков Ю. В.* // Журн. физ. химии. 1974. Т. 48. № 11. С. 2762.
19. *Гуриков Ю. В.* // Там же. 1980. Т. 54. № 7. С. 1784.
20. *Friedman H. L.* // Ann. Rev. Phys. Chem. 1981. V. 32. P. 179.

Агрофизический научно-исследовательский институт
Ленинград

Поступила в редакцию
23.VII.1987

УДК 661.728

ВЛИЯНИЕ ВОДНО-СПИРТОВЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ЦЕЛЛЮЛОЗНОГО ПОЛИАМФОЛИТА

Голуб Н. В., Юркинович Т. Л., Капуцкий Ф. Н.

Методом потенциометрического титрования определены показатели кажущихся констант ионизации (pK_1 и pK_2) основных и кислотных групп целлюлозного полиамфолита — аминокарбоксилцеллюлозы в воде и водно-метанольных, водно-этанольных, водно-изопропанольных средах с различным содержанием органического растворителя. Показано, что увеличение значений pK_1 и pK_2 в водно-спиртовых средах по сравнению с водой, а также с ростом содержания спирта в системе связано с уменьшением как диэлектрической проницаемости, так и сольватационной способности среды.

Как известно [1–3], в полиамфолитах разнополярные ионогенные группы взаимодействуют друг с другом, что приводит к изменению их кислотной и основной силы по сравнению с монофункциональными ионитами. Следует ожидать, что на физико-химическом поведении полиамфолитов также будет сказываться природа растворителя, которая должна вносить определенный вклад в кислотно-основное равновесие и определять их сорбционные и селективные свойства. Ранее [4] были найдены закономерности влияния свойств смешанных водно-спиртовых сред на кислотно-основные свойства монокарбоксилцеллюлозы (МКЦ) и показана возможность повышения эффективности ионообменных процессов с участием целлюлозного катионита в таких растворителях.

В данной работе методом потенциометрического титрования определены кажущиеся константы ионизации функциональных групп аминокарбоксилцеллюлозы (АКЦ) в водно-метанольных, водно-этанольных и водно-изопропанольных растворах с мольной долей (N_0) органического компонента 0–0,4.

Экспериментальная часть

Целлюлозный полиамфолит (АКЦ) получали окислением диэтиламинооксипропилцеллюлозы (ДЭАОЩ) оксидом азота (IV) [5]. Аминокарбоксилцеллюлозу анализировали на содержание аминогрупп методами Мора и Кьельдаля [6, 7] и карбоксильных групп — барий-ацетатным методом [8]. Для перевода АКЦ в форму внутренней соли ее тщательно промывали дистиллированной водой до исчезновения качественной реакции на ионы NO_2^- и NO_3^- и высушивали на воздухе до воздушно-влажного состояния. Полнолу перевела АКЦ в форму внутренней соли контролировали ИК-спектроскопически. Потенциометрическое титрование АКЦ проводили методом отдельных навесок при постоянной ионной силе раствора $\mu=0,05$. Количество оттитрованных карбоксильных групп в образцах АКЦ в каждой точке потенциометрического титрования рассчитывали по равновесным значениям pH с использованием калибровочных зависимостей: pH от количества добавленного гидроксида натрия в 0,05 н. водно-спиртовых растворы хлористого натрия.

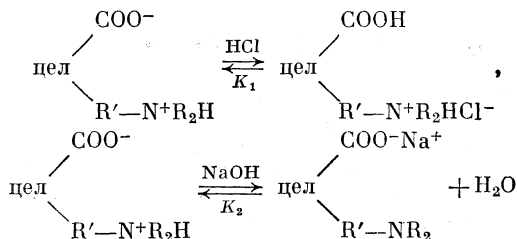
Для определения количества поглощенных ионов хлора внутрисолевой формой АКЦ образцы отделяли от равновесного раствора, сушили при 50°C в вакууме и промывали абсолютным метанолом до полного удаления химически несвязанных соляной кислоты и хлорида натрия. Полученную таким образом Cl-форму амфолита

обрабатывали раствором нитрата натрия, а концентрация элюированных при этом ионов Cl^- определяли методом Мора. Результаты потенциометрического титрования АКЦ обрабатывали с помощью уравнения Гендерсона – Гассельбаха и рассчитывали показатели кажущихся констант ионизации функциональных групп (pK_1 и pK_2) и параметры кооперативности (n_1 и n_2).

Степень набухания АКЦ при различных степенях ионизации основных и кислотных групп в воде и водно-спиртовых растворителях определяли методом центрифугирования [9].

Обсуждение результатов

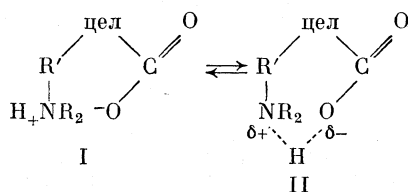
Процессы, протекающие при титровании внутрисолевой формы АКЦ кислотой и щелочью, могут быть представлены следующим образом:



Из рис. 1 следует, что при переходе от воды к водно-метанольным, водно-этанольным и водно-изопропанольным средам значения показателей кажущихся констант ионизации, характеризующих процесс присоединения (pK_1) и отщепления протона (pK_2) внутрисолевой формой АКЦ, увеличиваются, т. е. в смешанных водно-спиртовых растворителях имеет место усиление основных и ослабление кислотных свойств целлюлозного полиамфолита по сравнению с водой.

Сопоставление значений кажущихся констант ионизации АКЦ и глицина в воде и в водно-этанольных растворах [10] свидетельствует об аналогии действия водно-спиртовых растворителей на электролитические свойства низкомолекулярных цвиттер-ионов и полиамфолитов. Более увеличение значений pK_1 и pK_2 полиамфолита АКЦ при переходе от водных к водно-спиртовым растворам, по-видимому, обусловлено влиянием смешанных сред на изменение электрического потенциала поля фиксированных групп и специфические взаимодействия в целлюлозном амфолите.

При увеличении содержания спирта в смеси происходит рост величин pK_1 и pK_2 (таблица), что можно, прежде всего, связать с понижением диэлектрической проницаемости растворителя. Следует отметить, что увеличение значений pK_1 и pK_2 оказывается более существенным при составах смешанного растворителя с диэлектрической проницаемостью больше 50. В интервале значений диэлектрической проницаемости (ϵ) растворителя 45–30, где, согласно [11], происходит ассоциация ионов и образование межмолекулярных связей, изменение величин pK_1 и pK_2 незначительно. По-видимому, в данной области диэлектрической проницаемости растворителя преобладает не внутрисолевая форма АКЦ (структура I), а образование ионных пар (структура II):



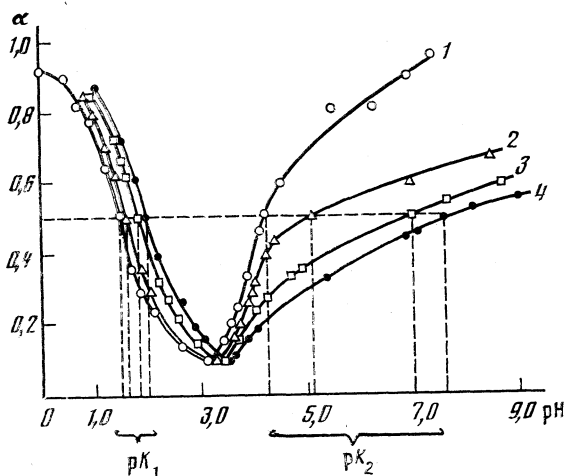


Рис. 1. Зависимость степени ионизации (α) функциональных групп АКЦ ($OE_{NR_3}=1,5$, $OE_{COOH}=1,5$ мг-экв/г) от pH равновесного раствора в воде и водно-спиртовых средах ($N_0=0,2$): 1 — вода, 2 — вода — метанол, 3 — вода — этанол, 4 — вода — изопропанол

Значения параметров кооперативности (n_1 и n_2), характеризующих процессов ионизации основных и кислотных групп АКЦ в водных растворах, практически не отличаются от значений n целлюлозных катионита (монокрбоксилцеллюлоза, $n=1,1$) и анионита (диэтиламинооксипропилцеллюлоза, $n=1,1$). Следовательно, в водных растворах при титровании целлюлозного амфолита щелочью или кислотой в фазе АКЦ имеются только соответственно отрицательно или положительно заряженные функциональные группы. Увеличение параметров кооперативности при переходе от водных к водно-спиртовым растворам указывает [1] на преобладание в АКЦ, набухшей в смесях воды и спирта, малосольватированных ионных пар.

Влияние сольватационных эффектов, определяющих вклад ковалентного взаимодействия ионогенных групп с растворителем на изменение электролитических свойств АКЦ в бинарных средах, оценивалось нами по степени набухаемости целлюлозного полиамфолита в данных растворах (таблица, рис. 2).

Как следует из рис. 2, степень набухания АКЦ уменьшается в ряду

Параметр	Вода	Вода — метанол		Вода — этанол		Вода — изопропанол	
N_0	0,0	0,2	0,4	0,2	0,4	0,2	0,4
ϵ	80	63	52	56	45	47	30
Q_1	1,8	1,2	1,1	1,1	0,9	0,9	0,5
Q_2	1,9	0,9	0,7	0,8	0,5	0,6	0,5
pK_1	1,5	1,6	1,8	1,8	1,9	2,0	2,0
pK_2	4,3	5,1	6,9	7,1	7,6	7,5	7,6
n_1	1,1	1,2	1,3	1,3	1,6	1,8	2,1
n_2	1,1	2,5	4,2	5,0	5,1	5,0	5,6

Примечание. Q_1 и Q_2 — степень набухания образцов АКЦ, титруемых HCl и NaOH соответственно при $\alpha=0,5$.

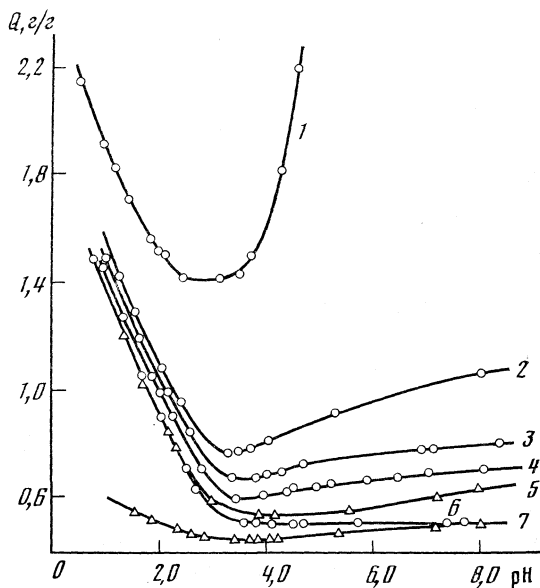


Рис. 2. Зависимость степени набухания (Q) АКЦ ($OE_{NR_3} = 1,5$, $OE_{COOH} = 1,5$ мг-экв/г) в воде (1) и водно-метанольных (2, 4), водно-этанольных (3, 6), водно-изопропанольных (5, 7) средах с мольной долей спирта 0,2 (2, 3, 5) и 0,4 (4, 6, 7) от pH равновесного раствора

вода > вода — метанол > вода — этанол > вода — изопропанол, а также с увеличением концентрации спирта в растворе. Это соответствует порядку изменения не только диэлектрической проницаемости бинарных водно-спиртовых смесей, но и их параметров основности [12]. Понижение набухания АКЦ в водно-спиртовых средах по сравнению с водой примерно в 1,5—3 раза приводит к уменьшению стабильности ионизированных функциональных групп амфолита и расстояния между ними, что, так же как и падение диэлектрической проницаемости, усиливает стремление amino- и карбоксильных групп к ассоциации протона. Величины pK_1 , характеризующие присоединение протона к карбоксильным группам АКЦ, в случае водно-спиртовых растворителей лишь на 0,1—0,5 единиц больше соответствующего значения в водном растворе. Для аминогрупп эта разность составляет 1,0—3,0, что может свидетельствовать о более высоком средстве последней к протону.

Таким образом, наблюдаемая зависимость кислотно-основных характеристик АКЦ от свойств растворителя обусловлена наложением двух эффектов: понижением диэлектрической проницаемости и сольватационной способности смеси, которые приводят к образованию структуры II, вследствие чего изменяется активность протона и соотношение различных ионных форм функциональных групп полиамфолита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лейкин Ю. А., Мейчик Н. Р., Соловьев В. К. // Журн. физ. химии. 1978. Т. 52. № 6. С. 1420.
2. Каргман В. Б., Копылова В. Д., Салдадзе К. М. и др. // Там же. 1981. Т. 55. № 4. С. 1034.

3. Смирнов А. В., Лейкин Ю. А., Даванков А. Б., Горшак В. В. // Высокомолекуляр. соединения. 1970. Т. А12. № 7. С. 1480.
4. Устиченко Г. В., Капуцкий Ф. Н., Юркишович Т. Л., Янова Т. В. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 1. С. 167.
5. Капуцкий Ф. Н., Ткачев С. В., Капуцкий В. Е. // Журн. прикл. химии. 1975. Т. 48. № 9. С. 2041.
6. Бабко А. К., Пятницкий И. В. Количественный анализ. М.: Высш. шк., 1968. С. 413.
7. Губен-Вейль. Методы органической химии. М.: Госхимиздат, 1963. С. 468.
8. Капуцкий В. Е., Юркишович Т. Л., Балабаева М. Д. и др. // Вестн. БГУ. 1968. Сер. 2. № 1. С. 15.
9. Капуцкий В. Е., Капуцкий Ф. Н., Шашкова Т. Л., Мечковский С. А. // Журн. прикл. химии. 1974. Т. 47. № 10. С. 2296.
10. Альберт А., Серженг Е. Константы ионизации кислот и оснований. М.: Химия, 1964. С. 178.
11. Фиалков Ю. Я. // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1984. Т. 29. № 5. С. 30.
12. Krygowski T. M., Wrona P. K., Zielkowska U. // Tetrahedron. 1985. V. 41. B. 20. P. 4519.

Научно-исследовательский институт
физико-химических проблем
Белорусского государственного университета
им. В. И. Ленина,
Минск

Поступила в редакцию
25.X.1987

УДК 541.8

ПРАВИЛО ТАММАНА — ГИБСОНА И УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ НЕВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Любимов С. Л.

Показано, что правило Таммана — Гибсона можно распространить и на растворы электролитов в неводных растворителях. Установлено, что вид уравнений, использующихся для расчета барической зависимости термодинамических свойств растворов, остается таким же, что и в случае водных растворов. Вывод обоснован анализом плотности растворов бромидов лития и натрия и подидов калия, натрия и кадмия в метаноле и этиленгликоле при давлениях до 100 МПа. Использование правила Таммана — Гибсона существенно сокращает объем экспериментальных исследований, необходимых для построения уравнений состояния неводных растворов электролитов.

В ряде работ [1—12] показано, что подход, основанный на гипотезе Таммана в формулировке Гибсона [1] может использоваться для анализа различных физико-химических свойств водных растворов и хорошо применим для расчета барической зависимости термодинамических свойств растворов электролитов в воде. Гипотеза Таммана — Гибсона заключается в предположении о том, что вода в растворе электролита ведет себя как чистая вода, находящаяся под некоторым дополнительным эффективным давлением P_e . Такая формулировка предполагает применение гипотезы для расчета широкого круга физико-химических свойств растворов. Однако анализ с этих позиций (модель Таммана — Тэйта — Гибсона) таких свойств растворов, как вязкость [3], теплоемкость [4] или показатель преломления [5] не позволяет сделать однозначных выводов о справедливости гипотезы Таммана — Гибсона. Затрудняют ее использование и неоднозначность способов расчета параметров подхода — собственного вклада электролита в свойство раствора и эффективного давления.

В то же время показано [9], что можно проводить с высокой точностью расчет барической зависимости термодинамических свойств водных растворов электролитов в широком интервале концентраций, давлений и температур, основываясь на более частных и конкретных предположениях, которые в дальнейшем будут называться правилом Таммана — Гибсона. Это правило можно сформулировать следующим образом. Изотермическое уравнение состояния воды в растворе эквивалентно изотермическому уравнению состояния чистой воды, находящейся под некоторым дополнительным, или эффективным, давлением. То есть при постоянных температуре и концентрации для любых давлений справедливо равенство

$$(v_{1is}^P)_T, x = (v_1^{(P+P_e)})_T.$$

При этом удельный объем раствора v суммируется из вкладов удельного объема воды в растворе v_{1is} и удельного объема электролита в растворе v_{2is}

$$v = x_1 v_{1is} + x_2 v_{2is},$$

где x_1 и x_2 — соответственно массовые доли воды и электролита в растворе. Причем считается, что эффективное давление само по себе не зависит от давления, а является функцией концентрации и температуры и зависит от природы электролита. Объем, который занимает электролит в растворе, — параметр подхода, близкий по смыслу к собственному или внутреннему объему ионов в растворе [2, 11], зависит главным образом от природы электролита и мало меняется с концентрацией и температурой. Барической зависимостью величины $v_{2\text{is}}$ при не слишком высоких давлениях можно пренебречь.

На основе этого правила, без привлечения каких-либо иных физических допущений, развит [9] последовательный подход к расчету барической зависимости термодинамических свойств водных растворов электролитов. При этом погрешность расчетных величин определяется только погрешностью исходной информации и может отвечать наибольшей точности, достигнутой на сегодняшний день экспериментально.

Представляется интересным проверить возможность распространения подхода, основанного на правиле Таммана — Гибсона, и на неводные растворы электролитов. Для этого используем ту же систему уравнений и алгоритмов расчета, что и для водных растворов электролитов [7–9]. Уравнение состояния раствора имеет вид

$$v^P = x_1 v_1^\circ \{1 - \beta_1^\circ (P + P_e) / [1 + a_1 (P + P_e)]\} + x_2 v_{2\text{is}}, \quad (1)$$

где первый член, отражающий изменение объема растворителя в растворе, связан с базисным уравнением состояния чистого растворителя

$$v_1^P = v_1^\circ [1 - \beta_1^\circ P / (1 + a_1 P)]. \quad (2)$$

Во всех уравнениях приняты следующие обозначения: v_1 и v — удельные объемы соответственно растворителя и раствора, β_1 — коэффициент изотермической сжимаемости растворителя, a_1 — параметр изотермического уравнения состояния (2) чистого растворителя, P — величина избыточного давления, т. е. условие $P=0$ соответствует атмосферному давлению. Верхний индекс всегда обозначает величину давления.

Необходимые для проверки правила данные о плотности и сжимаемости растворов имеются в литературе только для растворов некоторых солей в этиленгликоле и метаноле [13–15]. Параметры уравнения состояния этиленгликоля получены обработкой данных работы [16] и приведены в табл. 1. Там же даны параметры уравнения состояния метанола для 298,15 К. Полученные изотермические уравнения состояния этих растворителей описывают экспериментальные результаты в интервале давлений 0–100 МПа в пределах погрешности эксперимента, которую можно оценить в $1 \cdot 10^{-7}$ м³/кг для v .

Предварительные расчеты показали, что значения $v_{2\text{is}}$ в метаноле и этиленгликоле практически не зависят от концентрации электролита, а значения $v_{2\text{is}}$ для растворов бромида натрия в этиленгликоле слабо зависят от температуры. Это позволяет использовать минимальное количество исходной экспериментальной информации для определения параметров подхода. Так, из значений удельных объемов раствора бромида натрия в этиленгликоле только при одной концентрации $x_2=0,14951$ при избыточных давлениях 0 и 99,9 МПа и двух температурах — 298,15 и 378,15 К рассчитывалась величина эффективного давления по следующему уравнению:

$$P_e = -\frac{P}{2} + \frac{1}{a_1} \left[\left(\frac{a_1^2 P^2}{4} + \frac{P v_1^\circ \beta_1^\circ x_1}{v^\circ - v^P} \right)^{1/2} - 1 \right].$$

Таблица 1

Параметры уравнения состояния (2) этиленгликоля и метанола (*)

T, K	$v_1^0 \cdot 10^3, \text{ м}^3/\text{кг}$	$\beta_1^0 \cdot 10^4, \text{ МПа}^{-1}$	$a_1 \cdot 10^3, \text{ МПа}^{-1}$	T, K	$v_1^0 \cdot 10^3, \text{ м}^3/\text{кг}$	$\beta_1^0 \cdot 10^4, \text{ МПа}^{-1}$	$a_1 \cdot 10^3, \text{ МПа}^{-1}$
298,15	0,90101	3,6924	1,7810	358,15	0,93780	4,6477	2,1877
318,15	0,91263	3,9660	1,8947	378,15	0,95164	5,0713	2,3672
338,15	0,92485	4,2820	2,0316	298,15 *	1,27138	12,255	5,295

Таблица 2

Рассчитанные значения удельных объемов растворов бромида натрия в этиленгликоле ($v \cdot 10^3, \text{ м}^3/\text{кг}$) и отклонения от них ($\Delta \cdot 10^7, \text{ м}^3/\text{кг}$) данных работы [13]

x_2	v	$-\Delta$	v	$-\Delta$	$P_e, \text{ МПа}$
	99,9 МПа		49,9 МПа		

298,15 К

0,04987	0,84379	0,3	0,85590	0,3	5,70
0,10018	0,81494	0,4	0,82624	0,6	10,27
0,14951	0,78689	0,4	0,79744	0,6	14,10
0,20117	0,75772	-0,1	0,76753	0,7	17,53

318,15 К

0,04987	0,85266	0,3	0,86560	0,3	6,16
0,10018	0,82330	0,4	0,83536	0,7	11,07
0,14951	0,79480	0,3	0,80605	0,8	15,18
0,20117	0,76518	0,3	0,77562	1,0	18,88

338,15 К

0,04987	0,86177	0,3	0,87563	0,4	6,87
0,10018	0,83186	0,1	0,84473	0,5	12,45
0,14951	0,80286	-0,0	0,81483	0,8	17,17
0,20117	0,77276	-0,1	0,78384	1,0	21,54

358,15 К

0,04987	0,87116	0,1	0,88605	0,3	7,57
0,10018	0,84061	0,2	0,85439	0,7	13,78
0,14951	0,81104	-0,0	0,82382	1,0	19,06
0,20117	0,78039	-0,0	0,79218	1,2	23,98

378,15 К

0,04987	0,88092	-0,1	0,89695	0,2	8,40
0,10018	0,84965	-0,0	0,86443	0,7	15,33
0,14951	0,81945	-0,2	0,83309	1,0	21,30
0,20117	0,78819	-0,3	0,80073	1,2	26,88

Затем, используя два полученных значения P_e , по уравнению

$$v_{2is} = \frac{1}{x_2} \left[v^0 - x_1 v_1^0 \left(1 - \frac{\beta_1^0 P_e}{1 + a_1 P_e} \right) \right]$$

из данных о плотности растворов при атмосферном давлении определялись удельные объемы электролитов в растворе и линейной интерполяцией находилась их температурная зависимость: $10^3 v_{2is}, \text{ м}^3/\text{кг} = 317 +$

Расчитанные значения удельных объемов ($v \cdot 10^3$, м³/кг) растворов электролитов в метаноле и этиленгликоле при 99,9 МПа и 298,15 К и отклонения от них ($\Delta \cdot 10^7$, м³/кг) данных работы [14]

x_2	v	Δ	x_2	v	Δ
Растворы в этиленгликоле			Растворы в метаноле		
LiBr, $v_{2is}=0,3235$ ($x_2=0,20593$)			LiBr, $v_{2is}=0,3185$ ($x_2=0,2435$)		
0,04069	0,84880	0,0	0,04033	1,13110	-1,0
0,08115	0,82536	-0,3	0,07187	0,10138	-0,2
0,12360	0,80104	0,2	0,15833	1,02110	0,3
0,20593	0,75460	-0,0	0,24352	0,94329	0,0
0,30100	0,70185	-0,5	0,35114	0,84673	0,5
KI, $v_{2is}=0,3009$ ($x_2=0,20924$)			NaBr, $v_{2is}=0,2898$ ($x_2=0,06257$)		
0,06857	0,83309	-0,2	0,03097	1,13942	-1,2
0,13469	0,79509	-0,4	0,06257	1,10913	0,0
0,20924	0,75252	0,0	0,09480	1,07855	0,6
0,28526	0,70929	0,8	0,13368	1,04204	0,1
NaI, $v_{2is}=0,2772$ ($x_2=0,30506$)			NaI, $v_{2is}=0,2665$ ($x_2=0,22774$)		
0,03807	0,84963	-0,8	0,07287	1,09926	0,2
0,15667	0,77833	-1,2	0,14520	1,03039	0,0
0,21523	0,74349	-0,1	0,22774	0,95287	0,0
0,30506	0,69033	0,1	0,38209	0,81062	0,5
CdI ₂ , $v_{2is}=0,1940$ ($x_2=0,29650$)			CdI ₂ , $v_{2is}=0,1956$ ($x_2=0,2999$)		
0,10102	0,80452	-1,2	0,11661	1,05326	0,2
0,17567	0,75413	-1,0	0,20993	0,96035	-0,6
0,29650	0,67274	0,0	0,29999	0,93399	0,1
0,38461	0,61353	0,7	0,41559	0,75680	0,7

+0,1125($T-298,15$). Далее, используя плотности растворов только при атмосферном давлении и принимая концентрационную независимость v_{2is} , рассчитывалось эффективное давление

$$P_e = [v_1^0 \beta_1^0 x_1 / (v^0 x_1 + v_{2is} x_2 - v^0) - a_1]^{-1}.$$

Значение зависимости эффективного давления от концентрации и температуры позволяет рассчитать зависимость плотности растворов от давления, концентрации и температуры по уравнению (1), т. е. построить термическое уравнение состояния растворов. Расчитанные значения удельных объемов раствора бромиды натрия в этиленгликоле при давлениях 49,9 и 99,9 МПа, а также отклонения от них экспериментальных данных [13] представлены в табл. 2. Расхождение во всех случаях не превышает $1 \cdot 10^{-7}$ м³/кг, т. е. находится в пределах погрешности эксперимента, причем эксперимента прецизионного. Таким образом, только двух экспериментальных точек при высоких давлениях достаточно для того, чтобы воспроизвести в пределах погрешности эксперимента все данные работы [13].

Расчет для растворов других электролитов в этиленгликоле и метаноле при 298,15 К выполнялся аналогичным образом. Результаты расчета представлены в табл. 3, в которой также указаны найденные значения

удельных объемов электролитов в растворе и концентрации растворов, при которых они были получены. И здесь отклонения экспериментальных значений от расчетных не превышают погрешности эксперимента. При этом достаточно располагать изотермическим уравнением состояния чистого растворителя, концентрационной зависимостью плотности растворов при атмосферном давлении и хотя бы одним значением v^2 , чтобы построить изотермическое уравнение состояния раствора во всем концентрационном интервале.

Таким образом, выполненный на примере растворов ряда солей в метаноле и этиленгликоле анализ показывает, что правило Таммана — Гибсона находит хорошее количественное подтверждение и при распространении его на неводные растворы электролитов. Причем в неизменном виде можно использовать уравнения и алгоритмы расчетов, предложенные ранее [9] для водных растворов. Одним из немаловажных следствий такого расширения правила Таммана — Гибсона является возможность существенного сокращения объема экспериментальных исследований при высоких давлениях, необходимых для полного описания $PVTx$ -свойств растворов электролитов в неводных растворителях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gibson R. E. // J. Amer. Chem. Soc. 1934. V. 56. N 1. P. 4.
2. Leyendekkers J. V. // Austr. J. Chem. 1981. V. 34. N 12. P. 1785.
3. Leyendekkers J. V. // J. Solut. Chem. 1979. V. 8. N 12. P. 853.
4. Leyendekkers J. V. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1980. V. 76. N 6. P. 1206.
5. Leyendekkers J. V., Hunter R. J. // J. Phys. Chem. 1977. V. 81. N 17. P. 1657.
6. Зарембо В. И., Львов С. Н. // Журн. неорган. химии. 1980. Т. 25. № 11. С. 3068.
7. Любимов С. Л. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 12. С. 2961.
8. Любимов С. Л. Деп. в ВИНТИ 27.09.1983, № 5345–83. Деп. 31 с.
9. Любимов С. Л. Развитие методов расчета барической зависимости термодинамических свойств водных растворов электролитов и их экспериментальная проверка: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1985. 24 с.
10. Любимов С. Л. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1984. Т. 25. № 3. С. 308.
11. Любимов С. Л. // Тез. докл VI Всесоюз. Менделеевской дискуссии. Харьков, 1983. Т. I. С. 159.
12. Blandamer M. J., Burgess J., Hakin A. W. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1986. V. 82. N 12. P. 3681.
13. Gibson R. E., Loeffler O. H. // J. Amer. Chem. Soc. 1941. V. 63. N 9. P. 2287.
14. Gibson R. E. // Ibid. 1937. V. 59. N 8. P. 1521.
15. Gibson R. E., Kincaid J. F. // Ibid. 1937. V. 59. N 3. P. 579.
16. Gibson R. E., Loeffler O. H. // Ibid. 1941. V. 63. N 4. P. 898.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Химический факультет

Поступила в редакцию
30.XII.1987

УДК [547.412.92'122.5'124—145,15]:541.124.7

ФУНКЦИЯ КИСЛОТНОСТИ РАСТВОРОВ СИЛЬНЫХ КИСЛОТ В ЛЕДЯНОЙ УКСУСНОЙ КИСЛОТЕ

Скачко В. П., Моисеев И. И., Гащук М. Д.,
Паздерский Ю. А.

Измерена функция кислотности H_0 уксуснокислых растворов серной и оксоперфторалкансульфоновых кислот. Установлено влияние примесной воды на функцию кислотности, уточнена зависимость H_0 от концентрации сильной кислоты и воды, определены константы равновесия реакций оксоперфторалкансульфоновых кислот с водой и с *o*-нитроанилином в уксуснокислом растворе.

Ряд катализируемых сильными кислотами реакций в водных и водно-органических средах зависит от способности среды к протонированию оснований, количественной характеристикой которой является функция кислотности H_0 [1, 2]. В отличие от кислотности водных растворов, способность неводных растворов к протонированию оснований охарактеризована недостаточно [3]. С целью восполнения данного недостатка и в связи с изучением каталитической активности перфторалкансульфокислот в среде уксусной кислоты мы исследовали кислотность некоторых оксоперфторалкансульфокислот в этих растворах.

Экспериментальная часть

Уксусную кислоту «х.ч.» кипятили с серной кислотой «ос.ч.» и уксусным ангидридом, затем перегоняли и вымораживали согласно [4]. Содержание примесей воды в АсОН контролировали по стандартному методу Фишера [5]. Индикатор — *o*-нитроанилин «х.ч.» — очищали перекристаллизацией из дистиллированной воды с последующей сушкой в вакуум-эксикаторе. Для очищенного *o*-нитроанилина (Т. пл. 71,3°С) с максимумом светопоглощения при 420 нм принято $(pK_{\text{ВН}^+})_{\text{H}_2\text{O}} = -0,29$ [6]. Перфторэтоксиперфторэтансульфокислоту $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$ (I) (Т. кип. 198°С) и перфтор-3,6-диоксо-5-метилоктансульфокислоту $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\cdot\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$ (II) (Т. кип. 272°С) получали по методу [7]. Исходные растворы готовили, растворяя в АсОН взвешенные количества серной кислоты марки «ос.ч.» или оксоперфторалкансульфоновых кислот. Серию исследуемых растворов готовили из исходных методом последовательного разведения уксусной кислоты постоянной влажности, в исследуемые растворы вносили постоянное количество уксуснокислого раствора индикатора. Аналитическая концентрация индикатора составляла $(1 \div 1,7) \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Индикаторное отношение $[\text{ВН}^+]/[\text{В}]$ определяли фотоколориметрически в термостатированных оптических кюветах длиной 10 мм со светофильтром с максимумом светопропускания при 420 нм. Контроль исследуемых растворов методом Фишера подтвердил постоянство содержания воды в растворе на протяжении времени определения H_0 .

Обсуждение результатов

Сопоставление результатов наших исследований (табл. 1) с данными [4] показывает, что оксоперфторалкансульфокислоты по шкале H_0 размещаются между хлорной и хлорметансульфоновой и близки по силе к бромистоводородной кислоте. Обе кислоты ведут себя как одноосновные,

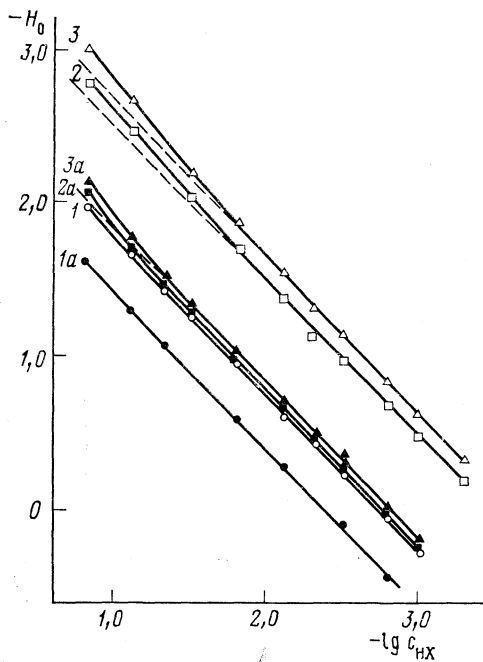


Рис. 1

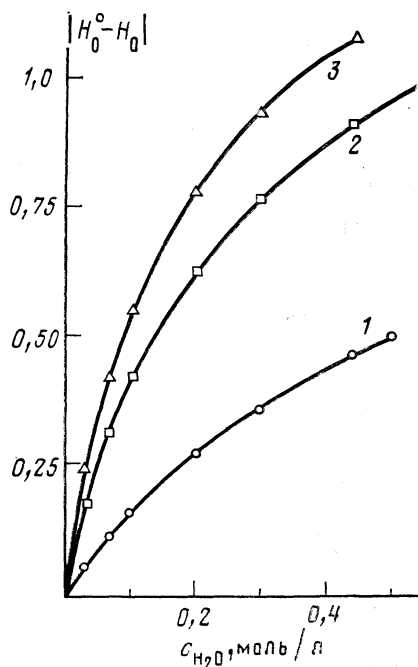
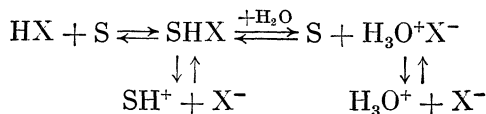


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости функции кислотности H_0 от $\lg c_{\text{HX}}$ уксуснокислых растворов: сильных кислот, содержащих 0,032 (1-3) и 0,44 (1a-3a) моль/л воды; HX: 1, 1a - H_2SO_4 ; 2, 2a - $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$ (II); 3, 3a - $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$ (I)

Рис. 2. Зависимости $\Delta H_0 = |H_0^0 - H_0|$ от концентрации воды в уксуснокислом растворе при $c_{\text{HX}} = 0,0158$ моль/л; 1 - H_2SO_4 , 2 - II, 3 - I

аналогично серной, о чем свидетельствует линейность графиков 1, 2, 3 (рис. 1) и их наклон под углом 45° к оси абсцисс. Так же как и в случае других сильных кислот [8], добавка воды снижает кислотность растворов, причем в случае оксоперфторалкансульфоновых кислот с ростом содержания воды в растворе значения H_0 растут быстрее, чем для H_2SO_4 (рис. 1, 2). Считают [4, 8], что в любом растворителе S для диссоциации сильной кислоты HX справедлива схема:



Следовательно, чем выше гидрофильность HX, тем резче должна расти величина H_0 с ростом концентрации воды при прочих равных условиях. Этот вывод подтверждается сравнением влияния воды на изменение H_0 растворов оксоперфторалкансульфоновых и серной кислот (рис. 2).

Для растворов сильных кислот в неводных растворителях найдено, что кислотность среды $h_0 = \exp(-H_0)$ при постоянной концентрации примесной воды линейно зависит от концентрации сильной кислоты c_{HX} [8]:

$$(H_0)_{\text{ист}(\text{H}_2\text{O})} = (\text{p}K_{\text{BH}^+\text{X}^-})_{\text{H}_2\text{O}} - \lg(c_{\text{HX}}) - \lg K_f^{\text{BH}^+\text{X}^-} + \lg(1 + K_f^{\text{H}_3\text{O}^+\text{X}^-} c_{\text{H}_2\text{O}}), \quad (1)$$

Функции H_0 уксуснокислых растворов сильных кислот при различных значениях, c_{HX} ммоль/л

HX				HX			
	0,5	1	5		0,5	1	5
HClO ₄	-0,40	-0,56	-1,24	III	+0,22	+0,01	-0,680
HBr			-1,17	H ₂ SO ₄	+0,530	+0,270	-0,430
I	-0,159	-0,46	-1,17	HCl	+1,21	+1,01	+0,28
II	-0,055	-0,357	-1,044				

Примечание. Для HClO₄, HBr, HCl и хлорметансульфоновой кислоты (III) использованы данные [4], уточненные с учетом [6]. Содержание примесной воды 0,067 М, о-нитроанилина $1,7 \cdot 10^{-3}$ М.

Таблица 2

Значения H_0^0 в безводном растворителе и $H_0^{0,44}$ в растворителе (уксусная кислота, о-нитроанилин $1,7 \cdot 10^{-3}$ М) содержащем 0,44 М воды; константы кислотности $K_f^{\text{BH}^+\text{X}^-}$ и $K_f^{\text{H}_3\text{O}^+\text{X}^-}$

Кислота	c_{HX} , мм	$-H_0^0$	$-H_0^{0,44}$	$K_f^{\text{BH}^+\text{X}^-}$	$K_f^{\text{H}_3\text{O}^+\text{X}^-}$
I	15,80	2,089	1,017	3984,22	25,39
	31,60	2,390	1,331	3983,94	25,43
II	15,80	1,875	0,972	2434,13	16,41
	31,60	2,176	1,285	2439,56	16,48
H ₂ SO ₄	15,80	1,036	0,577	352,65	4,369
	31,60	1,339	0,883	354,25	4,428

где $(H_0)_{\text{ист}(\text{H}_2\text{O})}$ — истинная функция кислотности раствора, $(pK_{\text{BH}^+})_{\text{H}_2\text{O}}$ — отрицательный \lg константы диссоциации индикатора (основания) в воде, $K_f^{\text{BH}^+\text{X}^-}$ — константа равновесия реакции HX с водой в конкретном растворителе, c_{HX} и $c_{\text{H}_2\text{O}}$ — аналитические концентрации HX и воды соответственно.

По нашим данным зависимость $H_0 = f(c_{\text{HX}})$ при постоянной концентрации воды отклоняется от линейной, особенно в области, где при больших $c_{\text{H}_2\text{O}}$ аналитические концентрации сильной кислоты и воды соизмеримы (рис. 1, кривые 1а–3а). Ранее [4, 8] эти отклонения не обнаруживали, поскольку исследовали область низких концентраций сильных кислот ($\leq 5 \cdot 10^{-3}$ М), в которой $c_{\text{H}_2\text{O}} \cong [\text{H}_2\text{O}]$. В области соизмеримых концентраций HX и воды уравнение (1) следует уточнить с учетом равновесия реакции



$$(H_0)_{\text{ист}} = (pK_{\text{BH}^+})_{\text{H}_2\text{O}} - \lg K_f^{\text{BH}^+\text{X}^-} - \lg (c_{\text{HX}}) + \lg (1 + K_f^{\text{H}_3\text{O}^+\text{X}^-} [\text{H}_2\text{O}]), \quad (\text{б})$$

где $[\text{H}_2\text{O}]$ — равновесная концентрация воды в растворе.

При допущении, что соответствующие коэффициенты активности компонентов в реакции (а) равны 1, для $K_f^{\text{H}_3\text{O}^+\text{X}^-}$ имеем

$$K_f^{\text{H}_3\text{O}^+\text{X}^-} = [\text{H}_3\text{O}^+\text{X}^-] / [\text{H}_2\text{O}][\text{HX}],$$

откуда равновесная концентрация воды равна

$$[\text{H}_2\text{O}] = A + (A^2 + c_{\text{H}_2\text{O}}/K_f^{\text{H}_3\text{O}^+\text{X}^-})^{0,5},$$

где $A=0,5(c_{\text{H}_2\text{O}}-c_{\text{Hx}}-1/K_f^{\text{H}_3\text{O}^+\text{X}^-})$.

Для практически безводного растворителя ($c_{\text{H}_2\text{O}} \leq 0,01$ М) последним слагаемым уравнения (2) можно пренебречь, что позволяет определить значение $K_f^{\text{BH}^+\text{X}^-}$: используя уравнение (1) и результаты измерений H_0 в области концентраций воды 0,2–0,44 моль/л при $c_{\text{Hx}} \leq 5 \cdot 10^{-3}$ М, получим значения $K_f^{\text{H}_3\text{O}^+\text{X}^-}$.

Уравнение (2) при использовании констант $K_f^{\text{BH}^+\text{X}^-}$ и $K_f^{\text{H}_3\text{O}^+\text{X}^-}$, приведенных в табл. 2, достаточно точно описывает зависимость $H_0=f(c_{\text{Hx}})$ для исследованных растворов в диапазоне концентраций воды 0–0,5 М и сильной кислоты 0–0,16 М, а также объясняет отклонения этой зависимости от линейной, наблюдаемые экспериментально (рис. 1). Дальнейшее повышение содержания растворенных компонентов влияет на природу растворителя, изменяя, в первую очередь, диэлектрическую проницаемость среды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Винник М. И. // Кинетика и катализ. 1987. Т. 28. № 1. С. 100.
2. Попкова И. А., Винник М. И., Козлов В. А. // Там же. 1980. Т. 21. № 2. С. 367.
3. Ross S. The proton: applications to organ. chemistry. Orlando etc: Acad. Press, 1985. P. 9.
4. Smith T. L., Elliott J. H. // J. Amer. Chem. Soc. 1953. V. 75. N 14. P. 3566.
5. ГОСТ 14870–77. Методы определения содержания воды.
6. Гаммер Л. Основы физической органической химии. М.: Мнр, 1972. С. 348.
7. Resnic P. R. Пат. США № 3555080 (кл. 260–513, МКИ⁴ С07с 143/081), опубл. 12.01.1971.
8. Bruckenstein S. // J. Amer. Chem. Soc. 1960. V. 62. N 1. P. 309.

Академия наук СССР
Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Москва

Поступила в редакцию
6.1.1988

УДК 535.343+532.74

ИОН-ИОННЫЕ И ИОН-МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В РАСТВОРАХ ПЕРХЛОРАТА И ТИОЦИАНАТА ЛИТИЯ В БИНАРНОМ РАСТВОРИТЕЛЕ ЭТИЛАЦЕТАТ — ТЕТРАМЕТИЛЕНСУЛЬФОН

Перлыгин И. С., Валеева А. А.

Методом ИК-спектроскопии исследованы ион-ионные и ион-молекулярные взаимодействия в растворах перхлората и тиоцианата лития в бинарном растворителе этилацетат — тетраметиленсульфон при различных соотношениях компонентов бинарного растворителя и температурах растворов.

Исследование ион-ионных и ион-молекулярных взаимодействий в растворах перхлората и тиоцианата лития в этилацетате (ЭА) [1] и тетраметиленсульфоне (ТМС) [2] показывает, что в ЭА — растворителе, обладающем низкой диэлектрической проницаемостью и средней электронодонорной способностью молекул ($DN_{SbCl_5}=17,1$, $\epsilon=6$ [3]), реализуется большое многообразие ионных ассоциатов, а в ТМС ($DN_{SbCl_5}=14,9$, $\epsilon=42$ [3]) набор типов ионных ассоциатов невелик. Указанное различие во взаимодействии ионов в данных растворителях позволяет проследить за влиянием соотношения и свойств отдельных компонентов на ассоциацию и сольватацию ионов в бинарном растворителе ЭА/ТМС.

Высокая координирующая способность катионов лития позволяет получить четкие спектроскопические проявления взаимодействий катионов с молекулами растворителей, а наличие в растворах различных по своей природе и электронодонорным способностям анионов ClO_4^- и NCS^- — исследовать роль этих факторов в процессах ионной ассоциации и сольватации.

Экспериментальная часть

Растворители (ЭА, ТМС) и соли очищали и осушали по стандартным методикам. Соотношения концентраций молекул ЭА/ТМС в смесях составляли 1:1, 1:2, 2:1, 1:5, 5:1, 1:10, 10:1, 20:1, 1:20. Концентрации растворенных солей варьировали от 0,5 до 4 М в растворах $LiClO_4$ и до 3М в растворах $LiNCS$. Содержание воды в растворителях и растворах солей определяли спектроскопически по полосе поглощения валентных колебаний O—H-группы воды. Оно составляло не более 0,002 М в ЭА, 0,003 М — в ТМС, а в растворах — 1 мол. % относительно концентрации соли. Температуру растворов варьировали от 298 до 343 К, ее нижний предел лимитировался температурой замерзания ТМС (301 К), а верхний — температурой кипения ЭА (350 К).

Инфракрасные спектры растворов регистрировали на спектрофотометре «Spectord IR-75». Исследовали полосы поглощения деформационных колебаний SO_2 -группы ТМС (567 см^{-1}) и валентных колебаний C—O-группы ЭА (1737 см^{-1}), наиболее чувствительных к ион-молекулярным взаимодействиям [1, 2]. Спектр перхлорат-иона исследовали в области деформационного колебания $\delta(ClO_4^-)$ ($600\text{--}650\text{ см}^{-1}$), поскольку в области поглощения валентного колебания $\nu(Cl-O)$ ($1050\text{--}1150\text{ см}^{-1}$) наблюдения затруднены наложением интенсивных полос колебания $\nu(C-O)$ ЭА и $\nu(S=O)$ молекул ТМС. Спектр иона NCS^- изучали в области $\nu(CN)$ ($2000\text{--}2100\text{ см}^{-1}$).

Деление перекрывающихся полос проводили по специальной программе на ЭВМ ЕС-1033 [4]. Точность определения положений одиночных полос поглощения составляла $\pm 1-2$ см⁻¹. Погрешность определения положений полос, получаемых в результате деления, не превышала 2-3 см⁻¹. Погрешность в определении концентраций, связанных с катионами анионов и молекул растворителей, составила 5-7% в случае расчета по раздельно наблюдаемым полосам поглощения анионов и молекул и 7-10% в случае расчета по перекрывающимся полосам.

Обсуждение результатов

В спектрах растворов LiClO₄ в бинарном растворителе ЭА/ТМС при содержании ТМС более 50 мол. % в области деформационных колебаний ν_4 иона ClO₄⁻ наблюдаются полосы, отвечающие как свободным анионам (624 см⁻¹), так и анионам, образующим контактные ионные пары (635 см⁻¹) [2] (рис. 1, а). Интенсивность второй полосы растет с ростом концентрации соли, что свидетельствует об увеличении доли ионных пар в растворах. При ≥ 50 мол. % ЭА полосы поглощения в области деформационных колебаний ν_4 надежно интерпретировать не удается вследствие их перекрывания с полосами крутильных колебаний С=О-групп ЭА, интенсивность которых возрастает с увеличением доли ЭА в смеси. По той же причине затруднена количественная оценка образующихся ионных ассоциатов.

В спектрах растворов LiNCS при ~50 мол. % ТМС и концентрации соли <1 М в области $\nu(\text{CN})$ иона NCS⁻, так же как и в спектрах растворов этой соли в ТМС, наблюдается одна полоса (2067 см⁻¹), соответствующая поглощению ионов, входящих в состав ионных пар (рис. 1, б). При концентрации соли более 1,5 М со стороны низких частот появляется полоса поглощения, соответствующая анионам, входящим в состав квадруполей 2(Li⁺...NCS⁻) (2040 см⁻¹). При дальнейшем увеличении концентрации соли либо доли ЭА в смеси в спектрах появляется полоса 2090 см⁻¹, отвечающая поглощению анионов, входящих в состав тройников типа Li⁺...NCS⁻...Li(I) [5]. Наряду с тройниками I в растворе образуются тройники типа NCS⁻...Li⁺...NCS⁻ (II), полоса поглощения $\nu(\text{CN})$ для которых совпадает с полосой $\nu(\text{CN})$ аниона в ионной паре [5], что позволяет принять одинаковыми коэффициенты поглощения для этих полос.

По оптической плотности в максимуме полосы 2067 см⁻¹ определены концентрации ионов NCS⁻, входящих в состав ионных пар и тройников II, а по оптической плотности полосы 2040 см⁻¹ — концентрации ионов, входящих в состав квадруполей. Концентрацию анионов, входящих в состав тройников I, находили по разности

$$c_{\text{т I}} = c_0 - c_{\text{к}} - (c_{\text{п}} + c_{\text{т II}}),$$

где c_0 , $c_{\text{к}}$, $c_{\text{п}}$, $c_{\text{т II}}$ — исходная концентрация соли, концентрация анионов в квадруполях, парах и тройниках II соответственно. Концентрацию ионных пар (при наличии тройников) рассчитывали по разности

$$c_{\text{п}} = (c_{\text{п}} + c_{\text{т II}}) - 2c_{\text{т I}}.$$

Найденные для растворов LiNCS в бинарном растворителе ЭА/ТМС зависимости концентраций, связанных с катионами анионов от исходной концентрации соли и состава бинарного растворителя, представлены на рис. 2. Сопоставление полученных концентраций анионов в растворах LiNCS с постоянной концентрацией соли при различном соотношении ЭА и ТМС в растворе показывает, что увеличение разнообразия и концентра-

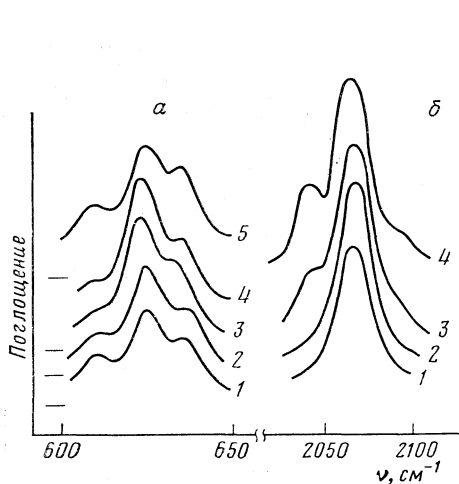


Рис. 1

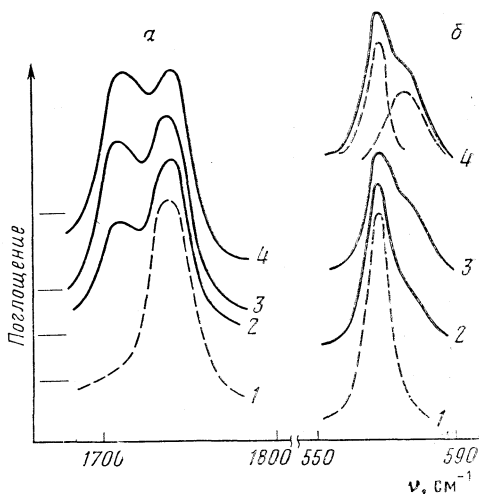


Рис. 3

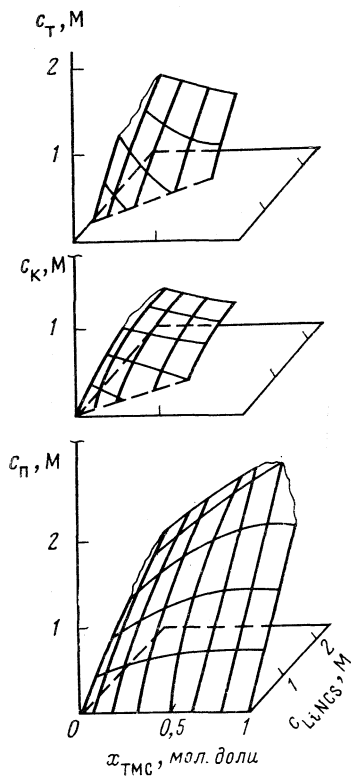


Рис. 2

Рис. 1. Полосы поглощения: *a* – $\nu(\text{Cl}-\text{O})$ аниона ClO_4^- в растворах LiClO_4 в бинарном растворителе ЭА/ТМС состава 1:1 (1–3), 1:5 (4), 2:1 (5) (концентрация соли: 1–1; 2, 4, 5–1,5; 3–2,5 М); *b* – $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ аниона NCS^- в растворах LiNCS в бинарном растворителе ЭА/ТМС состава 1:1 (1–3) и 5:1 (4) (концентрация соли: 1–1; 2–1,5; 3–2,5; 4–2 М)

Рис. 2. Зависимости концентраций взаимодействующих с катионами анионов от концентрации соли в растворах тиоцианата лития в бинарном растворителе ЭА/ТМС; $c_{\text{П}}$ – в ионных парах, $c_{\text{К}}$ – квадрупольях, $c_{\text{Т}}$ – тройниках

Рис. 3. Полосы поглощения колебаний $\nu(\text{C}=\text{O})$ ЭА (*a*) и деформационных колебаний SO_2 -группы ТМС (*b*) в смеси растворителей ЭА/ТМС в растворах LiClO_4 (2, 3) и LiNCS (4). Концентрации солей: 1а, 1б – 0; 2а – 1; 2б – 1,5; 3а – 2; 4а, 4б – 2,5; 3б – 3 М

ции ионных ассоциатов происходит при росте содержания ЭА в растворе. Поскольку количественная оценка содержания ионных ассоциатов в растворах LiClO_4 затруднена по причине, указанной выше, можно лишь утверждать, что ассоциация ионов в растворах LiClO_4 меньше, чем в растворах LiNCS , что обусловлено большей электронодонорной способностью аниона NCS^- .

Исследование ион-молекулярных взаимодействий проводилось по полосам поглощения валентного колебания ν ($\text{C}=\text{O}$) молекул ЭА и деформационного колебания SO_2 группы молекул ТМС. При изменении состава бинарного растворителя полоса деформационных колебаний (SO_2) молекулы ТМС (567 см^{-1}) практически не меняет своего положения, а полоса ν ($\text{C}=\text{O}$) ЭА (1737 см^{-1}) смещается на 5 см^{-1} в низкочастотную область. Это связано с изменением межмолекулярных взаимодействий при разбавлении ЭА тетраметилсульфоном.

В спектрах растворов LiClO_4 и LiNCS в бинарном растворителе в области ν ($\text{C}=\text{O}$) ЭА аналогично спектрам растворов этих солей в ЭА, наряду с полосой поглощения, соответствующей свободным молекулам растворителя (1737 см^{-1}), наблюдаются смещенные полосы 1708 см^{-1} (в растворах LiClO_4) и 1710 см^{-1} (в растворах LiNCS), положения которых практически остаются неизменными при изменении концентрации солей и состава растворителя (рис. 3, а). Некоторое различие (2 см^{-1}) в положениях смещенных полос поглощения колебания ν ($\text{C}=\text{O}$) ЭА, наблюдаемое в спектрах растворов тиоцианата и перхлората лития, связано с тем, что молекулы в этих растворах взаимодействуют с катионами, входящими в состав ионных ассоциатов. В случае растворов LiClO_4 различие в возмущении молекул, взаимодействующих с катионами, в силу близости электронодонорных способностей молекул ЭА и анионов ClO_4^- [3, 6] мало, тогда как в случае тиоцианата присутствие в сольватной оболочке анионов NCS^- с электронодонорной способностью, более высокой, чем у молекул ЭА [3], приводит к ослаблению связей катионов с взаимодействующими с ним молекулами.

В области деформационных колебаний SO_2 -групп молекул ТМС (567 см^{-1}) при растворении солей в бинарном растворителе со стороны более высоких частот появляется асимметрия в виде размытого плеча (рис. 3, б). Делением общего контура δ (SO_2) найдены полоса 567 см^{-1} , обусловленная колебаниями некоординированных катионом молекул ТМС, и широкие смещенные полосы с максимумами 575 см^{-1} (для растворов LiClO_4) и 573 см^{-1} (для растворов LiNCS); интенсивность смещенных полос растет с увеличением концентрации солей.

Найденные проявления ион-молекулярных взаимодействий в спектрах молекул ЭА и ТМС позволяют утверждать, что в исследуемых растворах образуются сольватоккомплексы, подобные тем, которые реализуются в индивидуальных растворителях и, возможно, смешанные сольватные комплексы. Близкие электронодонорные способности молекул ЭА и ТМС не позволяют спектроскопически выявить молекулы, входящие в состав смешанных сольватных комплексов в исследованных смесях.

По оптическим плотностям в максимумах полос 1737 и 567 см^{-1} определены концентрации свободных молекул ЭА и ТМС. Концентрации молекул, образующих координационные сферы катионов, определены по разности

$$N_{\text{связ}} = N_0 - N_{\text{св}},$$

где N_0 — исходная концентрация молекул растворителя в смесях, $N_{\text{св}}$ —

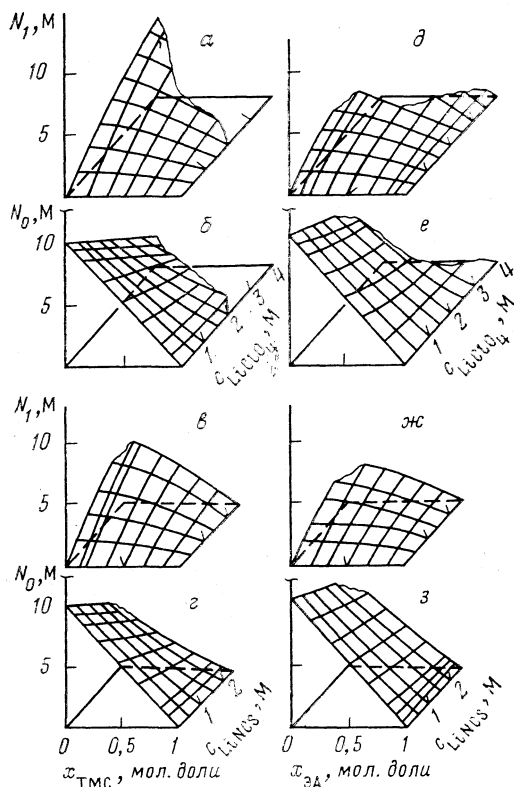


Рис. 4. Зависимости концентраций свободных (N_0) и связанных (N_1) молекул ЭА ($a-e$) и ТМС ($d-z$) в растворах LiClO_4 и LiNCS в бинарном растворителе ЭА/ТМС от состава растворителя и концентрации соли

концентрация некоординированных катионом молекул растворителя в растворах. Зависимости концентраций свободных и связанных молекул ЭА и ТМС представлены на рис. 4.

Сопоставление концентраций взаимодействующих с катионами молекул растворителей (при соотношении молекул 1:1) в растворах LiClO_4 и LiNCS в бинарном растворителе ЭА/ТМС и в растворах этих же солей в бинарном растворителе ЭА/АН (АН — ацетонитрил) [7, 8] показывает, что в смесях ЭА/ТМС концентрации связанных с катионами молекул ЭА и ТМС равны между собой, а в смесях ЭА/АН концентрация связанных молекул АН меньше, чем ЭА. Это показывает, что молекулы ТМС в смесях с ЭА проявляют большую сольватирующую способность, чем молекулы АН.

Изменение температуры не влияет на число и положение полос, наблюдаемых в спектрах анионов и молекул, и отражается лишь на соотношении их интенсивностей. Повышение температуры сдвигает равновесие ионной ассоциации в сторону увеличения количества более сложных ассоциатов, при этом происходят вытеснение молекул из координационной сферы катионов и увеличение количества свободных молекул

растворителей. Сопоставление концентраций аниона NCS^- в ионных ассоциатах при комнатной и повышенной (343 К) температурах в растворах LiNCS показывает увеличение концентрации анионов, входящих в состав квадруполей и тройников, при повышении температуры на $\sim 5\%$ (за счет такого же уменьшения концентрации анионов в ионных парах). Изменение концентраций связанных и свободных молекул растворителей при указанных температурных воздействиях также невелики ($\sim 2\%$) и лежат в пределах погрешности измерения этих величин.

ЛИТЕРАТУРА

1. Перельгин И. С., Климчук М. А., Валеева А. А. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 9. С. 2208.
2. Перельгин И. С., Климчук М. А., Валеева А. А. // Там же. 1987. Т. 61. № 3. С. 674.
3. Гутман В. // Химия координационных соединений в неводных растворах. М.: Мир, 1974. С. 30.
4. Перельгин И. С., Краузе А. С., Шагохин С. А., Михайлов Г. П. // Тез. докл. 5 Всесоюз. конф. «Использование вычислительных машин в спектроскопии молекул и химических исследованиях». Новосибирск, 1980. С. 239.
5. Bacelon P., Corset J., Loze C. // J. Solut. Chem. 1980. V. 9. № 12. P. 129.
6. Symons M. C. R., Thomas V. K. // J. Chem. Soc. Farad. Trans. I. 1981. V. 77. № 8. P. 1891.
7. Мишустин А. И. // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 1. С. 61.
8. Перельгин И. С., Валеева А. А. // Тез. докл. I Всесоюз. конф. «Химия и применение неводных растворов». Иваново, 1986. С. 124.

Уфимский авиационный
институт

Поступила в редакцию
9.II.1988

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.196:536.758

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕСЕЙ ПОЛЯРНЫХ ЖИДКОСТЕЙ. СМЕСЕВЫЕ КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ ФАКТОРЫ ВИНКЕЛЬМАНА

Журавлев В. И., Литинская В. В., Литинский Г. Б.

На основе диэлектрического уравнения Винкельмана вычислены смесевые корреляционные факторы для смесей ассоциированных (вода, спирты) и неассоциированных (диметилсульфоксид, кетоны) жидкостей. Для интерпретации структурных особенностей растворов предложен новый корреляционный параметр $h_{12}(x)$, тесно связанный со смесевыми факторами Винкельмана.

Исследование структуры смесей полярных жидкостей основывается обычно на смесевом уравнении Кирквуда — Фрелиха и на соответствующих эффективных корреляционных факторах $g(x)$, интерпретация которых проводится в рамках теории ассоциативных равновесий [1, 2]. К сожалению, как сама теория, так и диэлектрическое уравнение Кирквуда — Фрелиха являются слишком приближенными [3, 4]. Значительно более совершенным является подход, основанный на диэлектрическом уравнении Винкельмана [5]:

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon} = \sum_{i=1}^2 \left[\varphi_i \frac{3(\varepsilon_{\infty i}-1)}{2\varepsilon+\varepsilon_{\infty i}} + \left(\frac{\varepsilon_{\infty i}+2}{2\varepsilon+\varepsilon_{\infty i}} \right)^2 (2\varepsilon+1) \frac{4\pi}{9kT} \rho \mu_i^2 x_i g_{ii} \right] + \frac{(\varepsilon_{\infty 1}+2)(\varepsilon_{\infty 2}+2)(2\varepsilon+1)}{(2\varepsilon+\varepsilon_{\infty 1})(2\varepsilon+\varepsilon_{\infty 2})} \frac{4\pi}{9kT} \rho \mu_1 \mu_2 (g_{12}-1), \quad (1)$$

где x_i , φ_i , μ_i , $\varepsilon_{\infty i}$, g_{ii} — молярная и объемная доли, дипольный момент, диэлектрическая проницаемость на частоте ∞ и корреляционный фактор Кирквуда i -го компонента в растворе; ε , ρ — диэлектрическая проницаемость и плотность раствора; T — температура; $g_{12}(x)$ — смесевой корреляционный фактор Винкельмана, описывающий ориентационные корреляции частиц компонентов 1 и 2 в растворе:

$$g_{12}(x) = 1 + 2x_1 x_2 \rho \frac{1}{4\pi} \int h_{\Delta}^{12}(r) d^3r, \quad (2)$$

где $h_{\Delta}^{12}(r)$ — ориентационная часть полной корреляционной функции $h^{12}(r)$ [6]; $x \equiv x_2$. Корреляционные факторы g_{ii} описывают ориентацион-

ные корреляции молекул одного сорта в растворе и связаны с $h_{\Delta}^{ii}(r)$ соотношением, аналогичным (2):

$$g_{ii}(x) = 1 + x_i \rho \frac{1}{4\pi} \int h_{\Delta}^{ii}(r) d^3r. \quad (3)$$

Однако для упрощения теории в [5] предположено, что параметры g_{ii} просто связаны с корреляционными факторами Кирквуда чистых компонентов $g_k^{(i)}$:

$$g_{ii}(x) = 1 + x_i (g_k^{(i)} - 1). \quad (4)$$

Соотношение (4) означает, что угловые корреляции между частицами i -го компонента в растворе такие же, как и в чистой жидкости.

Уравнение (1) получено с использованием методов современной статистической теории полярных жидкостей [6] и представляет собой в настоящее время наиболее теоретически обоснованное диэлектрическое уравнение состояния для смесей полярных жидкостей. Как и в случае чистых полярных жидкостей, величины корреляционных факторов g_{ij} определяются в основном короткодействующими анизотропными взаимодействиями: специфическими, в случае ассоциированных систем, и обменными (формой молекул) в случае «нормальных» полярных жидкостей. Корреляционные факторы $g_{12}(x)$ вычисляются в приближении (4) по уравнению (1) и могут служить для характеристики ближнего ориентационного порядка в растворе.

Систематические расчеты факторов $g_{12}(x)$ в настоящее время отсутствуют: в [7] изучены водно-бутанольные растворы, в [8, 9] — растворы нормальных спиртов RON в различных монозамещенных бензола C_6H_5X ($X=Cl, CH_3, NH_2, COOR$).

В этой работе на основе экспериментальных данных по плотностям, диэлектрическим проницаемостям и показателям преломления [3] смесей полярных жидкостей проведен расчет смесевых корреляционных факторов Винкельмана $g_{12}(x)$ и тесно с ними связанных корреляционных параметров $h_{12}(x)$ [3], в терминах которых удобнее исследовать структуру полярных растворов.

Вычисленные факторы $g_{12}(x) > 1$ для большинства изученных систем во всем диапазоне концентраций, что указывает на преобладающую параллельную ориентацию дипольных моментов в комплексах из разнородных молекул. Для смесей диметилсульфоксида (ДМСО) с пропанолом (PrOH) и 2-пропанолом (2-PrOH); ацетона (ДМК) с 2-PrOH функция $g_{12}(x)$ имеет S-образную форму, при этом $g_{12}(x) < 1$ в области, богатой спиртом. Интересно отметить, что в изученных ранее растворах спиртов в монозамещенных бензолах C_6H_5X [5, 6] значение $g_{12}(x) < 1$ при всех x .

Для более детального описания зависимости ориентационных корреляций частиц от концентрации раствора удобнее пользоваться не самими факторами Винкельмана, а параметрами $h_{12}(x)$, введенными в [3]:

$$h_{12}(x) = [g_{12}(x) - 1] / 2x_1 x_2 \approx z_{12} \cos \gamma_{12}, \quad (5)$$

где $\overline{z_{12}}$ — среднее координационное число для разнородных молекул в растворе; $\cos \gamma_{12}$ — средний косинус угла между их дипольными моментами. Приближенное равенство в (5) следует из (2).

На рис. 1 представлены зависимости $h_{12}(x)$ для водно-спиртовых растворов при 293 К. Данные для расчета $h_{12}(x)$ в системах H_2O — *трет-*

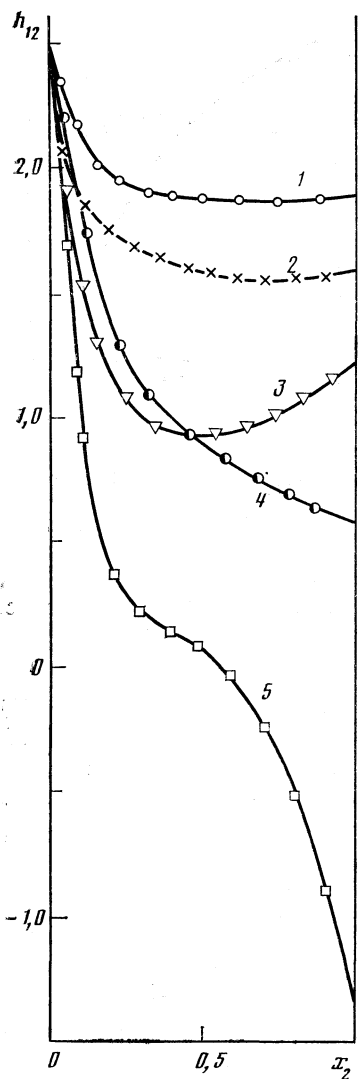


Рис. 1

Рис. 1. Факторы $h_{12}(x)$ в смесях H_2O с $MeOH$ (1), $EtOH$ (2), $PrOH$ (3), $2-PrOH$ (4), $t-BuOH$ (5) при 293,15 К

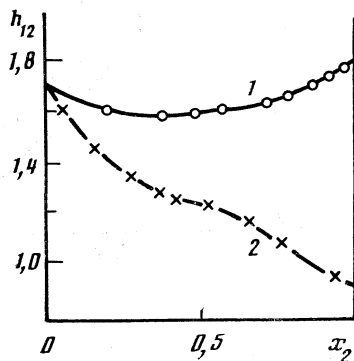


Рис. 2

Рис. 2. Факторы $h_{12}(x)$ в смесях ЭГ с $MeOH$ (1), $2-PrOH$ (2) при 293,15 К

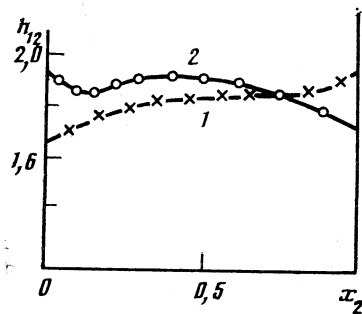


Рис. 3

Рис. 3. Факторы $h_{12}(x)$ в смесях $MeOH$ с $PrOH$ (1), $2-PrOH$ (2) при 293,15 К

бутанол ($t-BuOH$) и H_2O — этанол ($EtOH$) взяты из [7, 10]. Из рис. 1 видно, что максимальные значения $h_{12}(x)$ в этих системах достигаются при $x \rightarrow 0$ и слабо зависят от величины углеводородного радикала R. Большие предельные значения $h_{12}(x)$ указывают на параллельную ориентацию диполей H_2O вокруг молекулы спирта. С ростом концентрации спирта x величина $h_{12}(x)$ уменьшается тем резче, чем больше углеводородный радикал спирта.

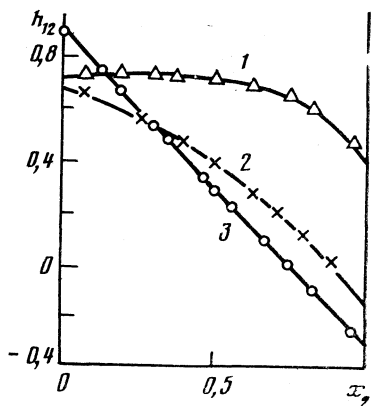


Рис. 4

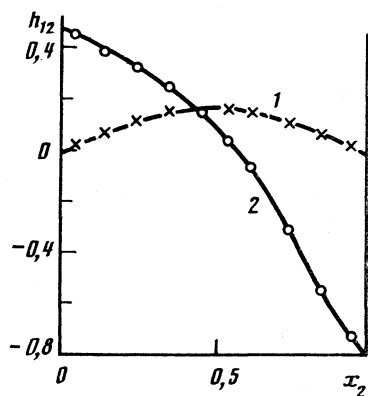


Рис. 5

Рис. 4. Факторы $h_{12}(x)$ в смесях ДМСО с МеОН (1), ПрОН (2) при 293,15 К

Рис. 5. Факторы $h_{12}(x)$ в смесях ДМК с ДМСО (1), 2-ПрОН (2) при 293,15 К

На наш взгляд, такое поведение $h_{12}(x)$ в области разбавленных спиртовых растворов в воде связано с особенностями структуры H_2O — ее ажурностью и способностью образовывать клатратные соединения [11]. Действительно, близкие значения $h_{12}(0) \sim 2 \div 2,4$ для низших спиртов и их слабая зависимость от температуры указывают, очевидно, на «механический» характер связи в кластере $RON \cdot H_2O$ (молекула спирта в ячейке (полости) структуры H_2O). С увеличением концентрации и величины углеводородного радикала спирта происходят резкие изменения в структуре раствора, которые проявляются в резком уменьшении $h_{12}(x)$ в области $x < 0,2$. Такие изменения ранее были обнаружены на зависимости теплоемкости $C_p(x)$ в этих системах [11] при $x \sim 0,05 \div 0,1$ и интерпретируются как размытые фазовые переходы II рода от трехмерной структуры воды к аморфной структуре раствора.

В области концентрированных растворов спиртов ($x \rightarrow 1$) величины $h_{12}(x)$ имеют, как правило, минимальные значения, которые тем меньше, чем больше R и сильно зависят от температуры. Такое поведение $h_{12}(x)$ в этой области связано, очевидно, с образованием β -кластеров состава $H_2O \cdot 4RON$ с антипараллельной ориентацией диполей [7, 12].

Растворы спиртов в этиленгликоле (ЭГ) ведут себя во многом аналогично водным растворам (рис. 2). Однако отсутствие резких изменений h_{12} в области $x \sim 0$ указывает на то, что трехмерность структуры ЭГ выражена значительно слабее, чем в воде. Растворы пропанолов в МеОН характеризуются примерно постоянными значениями $h_{12}(x)$ во всем диапазоне концентраций, что связано с близостью структур раствора и компонентов (рис. 3). В этих системах наблюдается также сильная температурная зависимость $h_{12}(x)$ при всех x .

На рис. 4 изображены зависимости $h_{12}(x)$ для смесей ДМСО со спиртами. При $x \rightarrow 0$ фактор $h_{12}(x)$ максимален и почти не зависит от величины R и температуры. Растворы спиртов в ДМК имеют в данной области меньшие значения $h_{12}(x)$ (рис. 5); по-видимому, образуются водородно-связанные α -кластеры $RON \cdot ДМСО$ или $RON \cdot ДМК$ [2, 11]. При этом величина $h_{12}(0)$ в указанных системах зависит от силы H -связи и слабо

зависит от R . С ростом концентрации фактор $h_{12}(x)$ уменьшается, достигая отрицательных значений в области, богатой спиртом, где структуру ближнего окружения молекулы ДМСО или ДМК, видимо, определяют анизотропные отталкивательные силы (величина и форма молекул компонентов), благоприятствующие антипараллельной ориентации дипольных моментов молекул. Наличие специфических взаимодействий между компонентами сильно влияет на характер поведения $h_{12}(x)$. На рис. 5 приведены зависимости $h_{12}(x)$ для растворов ДМК с близкими по форме молекулами ДМСО и 2-РгОН. В первом случае $h_{12}(x) \sim 0$ ввиду сходства структур чистых компонентов [3, 4], во втором случае наличие Н-связи между 2-РгОН и ДМК приводит к более резкой и асимметричной зависимости.

Таким образом, смесевые корреляционные факторы Винкельмана (2) и тесно с ними связанные параметры $h_{12}(x)$ (5) представляются значительно более обоснованными функциями, пригодными для полуквантитативного описания структуры растворов полярных жидкостей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. М.: Наука, 1966. 509 с.
2. Шахпаронов М. И., Галиярова Н. М. Физика и физикохимия жидкостей. М., 1980. № 4. С. 75.
3. Литинская В. В. Диэлектрические и структурные свойства чистых полярных жидкостей и их смесей: Дис. ...канд. хим. наук. Харьков: ХГУ, 1986. 232 с.
4. Литинская В. В., Литинский Г. Б. // Журн. физ. химии (в печати).
5. Winkelmann J., Quitzsch K. // Z. Phys. Chem. (DDR). 1976. В. 257. № 4. S. 678.
6. Stell G., Patey G. N., Hoye J. S. // Adv. Chem. Phys. 1981. V. 48. P. 183.
7. Winkelmann J. // Z. Phys. Chem. (DDR). 1974. В. 255. № 6. S. 1109.
8. Swain B. B. // Curr. Sci. India. 1984. V. 53. № 17. P. 913.
9. Swain B. B. // Japan J. Appl. Phys. 1984. V. 23. № 7. P. 930.
10. Азадов Я. Ю. Диэлектрические свойства бинарных растворов. М.: Наука, 1977. 399 с.
11. Белоусов В. П., Панов М. Ю. Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983. 264 с.
12. Михайлов В. А., Григорьева Э. Ф. // Журн. структур. химии. 1975. Т. 16. № 3. С. 401.

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
9.VII.1987

УДК 541.141/143

ИНФРАКРАСНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ, СВЯЗАННОЕ С ФОНОННО-СТИМУЛИРУЕМЫМ ПЕРЕНОСОМ ПРОТОНА МЕЖДУ МОЛЕКУЛАМИ ИМИДАЗОЛА И ПИРИДИНА В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ПОДКИСЛЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Хоштария Д. Э., Бердзенишвили Н. О.

Получены ИК-спектры поглощения концентрированных водных растворов имидазола и пиридина (≈ 4 М), содержащих ≈ 2 М хлорной кислоты. Выделены широкие полосы поглощения, связанные с фотоиндуцируемым фоновно-возбужденным переносом протона в симметричных мостиках с водородной связью с участием молекул имидазола и пиридина. Из положения максимумов полос определены величины энергий реорганизации среды для фото- и соответствующего термического переноса протона в системах имидазола и пиридина, равные $31,5 \pm 2$ и $34,0 \pm 2$ кДж/моль соответственно.

Установлено, что растворы, содержащие молекулы с симметричной (или квазисимметричной) водородной связью ($\Delta r K \approx 0$), обнаруживают специфическое ИК-поглощение, именуемое «сплошным» [1, 2]. Для водных растворов сильных кислот и оснований было показано, что это поглощение представляет собой широкую полосу в области $900\text{--}3400$ см^{-1} (с максимумом $\nu \approx 2100$ см^{-1} и полушириной $\Delta \approx 1000$ см^{-1}), на фоне которой имеется ряд более узких отдельных полос [3, 4]¹. Авторы [1–4] относят эти отдельные полосы к колебаниям фрагмента H_5O_2^+ (или H_3O_2^-) как целого или его окружения, фактически предполагая отсутствие индивидуальных частиц H_3O^+ и OH^- (см. также [7, 8]).

В работе [9] к системам H_5O_2^+ и H_3O_2^- были применены представления теории безызлучательных и фотоиндуцируемых процессов переноса заряда в полярных растворах [10, 11]. Было показано, что форма широких полос ИК-поглощения, выделяемых из спектра концентрированных растворов сильных кислот и оснований, хорошо описывается в рамках простой модели элементарного акта адиабатического фоновно-стимулируемого фотопереноса заряда, когда реорганизацию полярной среды (возбуждение фононов среды) можно охарактеризовать одной эффективной частотой и обобщенной координатой среды. При этом соблюдается корреляция между положением максимума полосы фотопереноса $h\nu = E_r$ (где E_r — энергия реорганизации среды) и ее полушириной (см. [10, 11]):

$$\Delta = (4kTE_r \ln 2)^{1/2}. \quad (1)$$

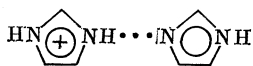
Что касается более узких полос, проявляющихся на фоне широкой полосы фотопереноса протона, то для растворов кислот, например, на основе

¹ В случае водных растворов сильных кислот, например, полосы при 2900, 1700 и 1200 см^{-1} (см. также [5, 6]).

ИК- и КР-данных они убедительно были отнесены к антисимметричному валентному и деформационным колебаниям ионов H_3O^+ [5, 6].

Таким образом, термический перенос и соответствующий фотоперенос протона во фрагментах H_5O_2^+ и H_3O_2^- нами рассматриваются как элементарные химический и фотохимический акты с участием индивидуальных частиц H_3O^+ (или OH^-) и H_2O . Эти процессы достаточно медленны, чтобы реагирующие частицы успевали совершать валентные и деформационные колебания (см. также [5, 6]). Согласно [9], собственно перенос протона происходит при выравнивании энергий начального и конечного состояния протона за счет поглощения кванта излучения и (или) флуктуационного изменения поляризации среды (см. также [10–14]). Для подтверждения справедливости предложенного нами механизма элементарного акта целесообразно было исследовать также и другие системы, в которых может осуществляться фотоперенос протона.

В [1] были рассмотрены ИК-спектры концентрированных водных растворов имидазола, пиридина и родственных молекул с добавками соляной кислоты. Для растворов имидазола при концентрациях кислоты, когда возможно образование группировок с водородной связью



было обнаружено «сплошное» ИК-поглощение. Поскольку молекулы имидазола «отнимают» протоны у молекул воды, при повышении концентрации кислоты, когда протонируются все молекулы имидазола, сплошное поглощение почти исчезает. При дальнейшем увеличении концентрации кислоты интенсивность сплошного поглощения резко увеличивается, теперь уже за счет образования группировок H_5O_2^+ [1]. Для концентрированных водных растворов пиридина с добавками соляной кислоты «сплошное» поглощение ранее не удалось обнаружить, что было объяснено [1] предпочтительным образованием группировок



а не

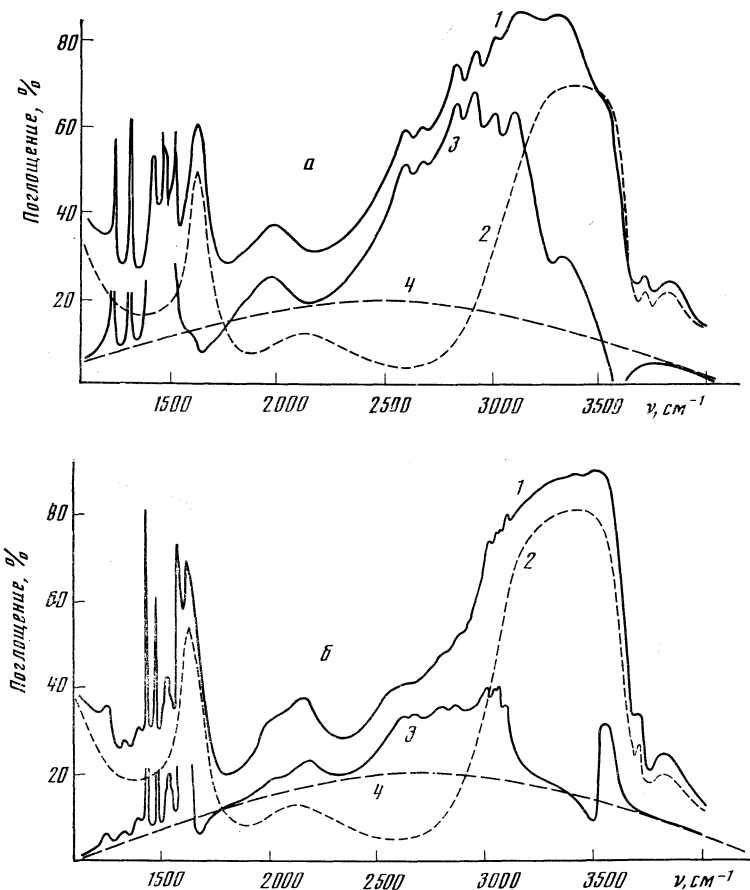


Экспериментальная часть

В данной работе исследовали ИК-спектры концентрированных водных растворов имидазола и пиридина с добавками хлорной кислоты (рисунок). В отличие от [1], использовали капиллярные пленки растворов (см. [5, 9]), позволяющие получить дифференциальные спектры, содержащие широкие полосы фотопереноса протона в области $1200\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. ИК-спектры записывали на приборе «Specord-75-IR» фирмы «Carl Zeiss» (Йена, ГДР). Дифференциальные спектры получали, используя пленки из чистой воды в качестве образцов сравнения, компенсируя поглощение молекул воды в исследуемых образцах. Применяли оптические окна из CaF_2 . Концентрация имидазола и пиридина в растворах $\approx 4\text{ М}$, $\text{HClO}_4 \approx 2\text{ М}$. Температура образцов 20°С .

Обсуждение результатов

Как видно из рисунка, дифференциальный спектр раствора, содержащего имидазол и кислоту, включает широкую полосу поглощения (выделена длинным пунктиром), на фоне которого выделяются колебательные полосы индивидуальных молекул. Характер этих полос подтверждает предположение, что широкая полоса относится именно к фотопереносу протона в группировках (2). Интенсивное поглощение в области $2200-3300\text{ см}^{-1}$ следует отнести к относительно широким полосам валентных N—H-колебаний (двух типов, см. (2)) с наложением узких полос C—H валентных колебаний. Узкие пики в области $1200-1500\text{ см}^{-1}$ относятся к колебаниям ароматического кольца и деформационным колебаниям C—H, а полосу с максимумом при 1950 см^{-1} можно отнести к деформационному колебанию N—H в группировке с водородной связью (2) (обертон) [1]. Провалы при 1650 и 3600 см^{-1} и пик при 3350 см^{-1} отражают то обстоятельство, что поглощение молекулами воды в чистом растворителе и водно-имидазольном растворе неодинаково (см. [1]), и поэтому целиком скомпенсировать его невозможно.



ИК-поглощение 4 М водного раствора имидазола (а) и пиридина (б) с добавлением 2 М хлорной кислоты (1), воды (2), их дифференциальный спектр (3) и выделенная широкая полоса переноса протона (4)

Для раствора пиридина, в отличие от [1], нами удалось наблюдать дополнительное поглощение, связанное с фотопереносом протона. По-видимому, в присутствии хлорной кислоты ионы пиридиния не образуют группировок с ионами OCl_4^- , как с ионами Cl^- (см. (3)), и становится возможным образование группировок (4). Дифференциальный спектр раствора, содержащего пиридин и хлорную кислоту (рисунок), включает широкую полосу поглощения, на фоне которой в области $1200\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ имеются пики колебаний кольца, деформационных колебаний C--H , а в области 3000 см^{-1} — валентных колебаний C--H -связей. Полосы поглощения с максимумами при 2000 и 2700 см^{-1} следует отнести к деформационным (обертон) и валентным колебаниям связей N--H , образующих группировки (4), поскольку именно эти полосы были обнаружены для безводного подкисленного раствора пиридина, содержащего группировки (4) [14] (см. также [1]). Полосы же с максимумами при 2200 и 2800 см^{-1} можно отнести к тем же колебаниям N--H -групп, не образующих водородные связи типа (4). Водородные связи образуются, по-видимому, с молекулами воды, а не с ионами OCl_4^- , поскольку в этом случае должно было наблюдаться специфическое поглощение с максимумом при 3200 см^{-1} (см. [15]). Провалы при 1700 и 3500 см^{-1} и пик при 3550 см^{-1} , как и в случае спектра имидазола, обусловлены неполной компенсацией поглощения молекул воды.

Из положения максимумов (2500 и 2700 см^{-1}) выделенных широких полос ИК-поглощения были оценены значения энергий реорганизации среды в элементарном акте фоновно-стимулируемого фото- и соответствующего термического переноса протона в группировках (2) и (4). Они составляют $31,5 \pm 2$ и $34,0 \pm 2$ кДж/моль соответственно. Оценки этой величины из полуширины полос поглощения по формуле (1) согласуются с приведенными значениями в рамках ошибки эксперимента, но менее надежны.

Следует отметить, что в работе [14] приведен спектр безводного подкисленного раствора пиридина, из которого также можно выделить широкую полосу поглощения фотопереноса протона в группировках (4). Оценка энергии реорганизации из положения максимума этой полосы дает $22,7 \pm 2$ кДж/моль, что существенно меньше, чем для водного раствора. Согласно современной теории элементарного акта переноса заряда [10–13], энергия реорганизации полярной среды пропорциональна величине

$$E_r \sim (1/\epsilon_o - 1/\epsilon_s), \quad (5)$$

где ϵ_o , ϵ_s — оптическая и статическая диэлектрические проницаемости среды соответственно. Для чистого пиридина характеристика (5) в 1,53 раз меньше, чем для чистой воды. Не вводя поправок (связанных с добавками различных компонентов к рассматриваемым растворителям), масштабы которых не превышают экспериментальную ошибку определения E_r , можно констатировать, что оцененное нами из эксперимента различие этой величины для двух различных сред (в 1,50 раз) удовлетворительно согласуется с указанной выше теоретически ожидаемой величиной.

Отметим также, что ранее [9] для систем H_5O_2^+ и H_3O_2^- был предложен адиабатический механизм элементарного акта переноса протона, поскольку, согласно имеющимся данным, при реальных расстояниях переноса в этих системах барьер туннелирования на пути протона должен отсутствовать. Согласно [1], при увеличении pK групп потенциальный барьер переноса протона должен увеличиваться. Для процессов с участи-

ем молекул имидазола и пиридина ($pK \approx 7$ и $\approx 5,2$ соответственно) в качестве доноров и акцепторов протона барьер на пути движения протона может располагаться выше нулевых энергетических уровней, и для данных систем, возможно, реализуется туннельный механизм переноса протона. Этим можно объяснить относительно низкую интенсивность полосы фотопереноса протона в исследуемых системах по сравнению с $H_5O_2^+$ и $H_3O_2^-$. Снижение интенсивности поглощения пропорционально уменьшению трансмиссионного множителя, включающего фактор туннелирования протона (см. [12, 13]).

ЛИТЕРАТУРА

1. Цундель Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. М.: Мир, 1972. 404 с.
2. Zundel G., Fritsch J. // The Chemical Physics of Solvation. Pt. B/Ed. by R. R. Dogonadze et al. Amsterdam: Elsevier, 1986. P. 21.
3. Librovich N. B., Sakun V. P., Sokolov N. D. // Chem. Phys. 1979. V. 39. P. 351.
4. Либрович Н. Б., Сакун В. П., Соколов Н. Д. // Водородная связь/Под ред. Н. Д. Соколова. М.: Наука, 1981. С. 174.
5. Giguere P. A., Turrell S. // Can. J. Chem. 1976. V. 54. P. 3477.
6. Brooker M. H. // The Chemical Physics of Solvation. Pt. B/Ed. by R. R. Dogonadze et al. Amsterdam: Elsevier, 1986. P. 119.
7. Pfeiffer H., Zundel G., Weidemann E. G. // J. Phys. Chem. 1979. V. 83. P. 2544.
8. Danninger W., Zundel G. // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. P. 2769.
9. Хоштария Д. Э., Бердзенишвили Н. О. // Тез. докл. VII Всесоюз. конф. по электрохимии. Черновцы, 1988. Т. 3. С. 243.
10. Hush N. S. // Electrochim. Acta. 1968. V. 13. P. 1005.
11. Dogonadze R. R., Itskovich E. M., Kuznetsov A. M., Vorotyntsev M. A. // J. Phys. Chem. 1975. V. 79. P. 2827.
12. Dogonadze R. R., Kharkats Yu. I., Ulstrup J. // Chem. Phys. Lett. 1976. V. 37. P. 360.
13. Krishnalik L. I. // J. Electroanal. Chem. 1980. V. 100. P. 547.
14. Голубев Н. С., Денисов Г. С., Шрайбер В. М. // Водородная связь // Под ред. Н. Д. Соколова. М.: Наука, 1981. С. 212.
15. Йогансен А. В. // Там же. С. 112.

Академия наук ГрузССР
Институт неорганической химии и электрохимии
Тбилиси

Поступила в редакцию
21.1.1988

УДК 543.422.25+539.143.(43+44)

ПОЗИЦИОННЫЙ ОБМЕН АТОМОВ ХЛОРА В МОЛЕКУЛАХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АРИЛТЕТРАХЛОРФОСФОРАНОВ ПО ДАННЫМ ЯКР И ЯМР

*Кибрик Г. Е., Козлов Э. С., Кюнцель И. А.,
Можева В. А., Поляков А. Ю., Сойфер Г. Б.*

Установлены характер и активационные параметры внутримолекулярного обмена атомов хлора связей Р-Сl в поликристаллических $4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{PCl}_4$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_4$ на основе изучения температурных зависимостей как резонансных частот и времени T_1 квадрупольной спин-решеточной релаксации ядер хлор-35, так и времени T_{1e} магнитной спин-решеточной релаксации протонов.

Внутримолекулярные политоппные перегруппировки в кристаллах стереохимически нежестких соединений впервые обнаружены нами с помощью метода ЯКР ^{35}Cl в соединениях пентакоординационного фосфора — гексахлордиазадифосфетидинах, $(\text{RNPCl}_2)_2$ [1, 2]. Впоследствии существование явления политоппных перегруппировок для этих и подобных веществ в твердом состоянии было подтверждено также методом ЯМР ^1H и ^{19}F [3]. В молекулах изученных соединений происходит позиционный обмен трех атомов хлора, связанных с фосфором, очевидно, по типу «тригонального твиста» [4]. Аналогичный обмен наблюдался нами и в молекулах кристаллического арокситетрахлорфосфорана, ArOPCl_4 [5]. Интересной особенностью этого соединения явилось наличие в нем двух независимых обменных движений, включающих соответственно три и четыре атома хлора. Сложность процесса перегруппировки в данном случае, несомненно, связана с внутримолекулярной неэквивалентностью двух аксиальных атомов хлора, один из которых сближен с бензольным кольцом. Такое структурное различие аксиальных атомов хлора отсутствует в молекулах арилтетрахлорфосфоранов, ArPCl_4 , в которых можно было предполагать наличие более простого внутримолекулярного обмена атомов хлора. С целью установления характера и активационных параметров внутримолекулярной динамики арилтетрахлорфосфоранов нами предпринято их изучение с использованием методов ЯКР ^{35}Cl и ЯМР ^1H .

Экспериментальная часть

Исследование проводилось на поликристаллических образцах $4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{PCl}_4$ (I) и $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_4$ (II) с температурами плавления 350 и 344 К соответственно. Соединения изучались в диапазоне температур от 77 К до точек плавления с помощью импульсных ЯКР- и ЯМР-спектрометров, снабженных устройствами для термостатирования образцов с точностью поддержания и измерения температуры не хуже $\pm 0,5$ К. Снимались температурные зависимости резонансных частот ν и времени T_1 квадрупольной спин-решеточной релаксации ядер ^{35}Cl и времени T_{1e} магнитной спин-решеточной релаксации протонов во вращающейся системе коор-

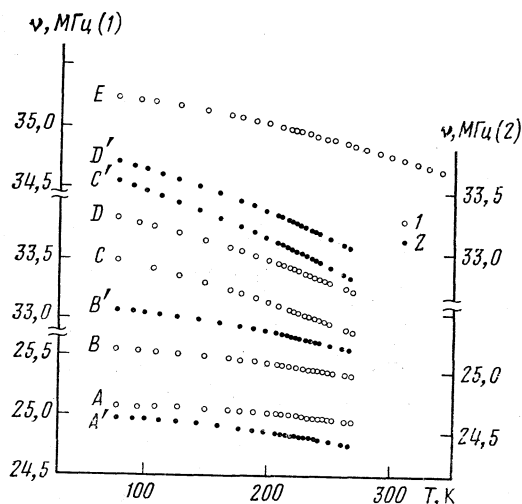


Рис. 1. Температурные зависимости частоты ЯКР ^{35}Cl в кристаллических $4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{PCl}_4$ (1) и $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_4$ (2), А, А', В, В' — аксиальные; С, С', D, D' — экваториальные связи Р—Сl, Е — связь С—Сl

динат при многоимпульсном спин-локинге. Погрешность измерения частоты ЯКР ^{35}Cl не превышала 0,01%, а времени $T_1(^{35}\text{Cl})$, найденного по методу «прогрессивного насыщения» [6], 5–10%. Изучение ЯМР ^1H проводилось на частоте 39,5 МГц, для определения времени T_{1e} использовалась многоимпульсная последовательность MW-4 [7] $90^\circ - (\tau - \varphi_{90^\circ} - \tau)^N$ с параметрами $\tau = 4 \cdot 10^{-6}$ с и $\varphi = 60^\circ$; выбор их величин обоснован в [3]. Обработка данных в случае неэкспоненциальных спадов сигналов эха твердого тела при многоимпульсном спин-локинге проводилась аналогично работе [8]; погрешность определения величины $T_{1e}(^1\text{H})$ составляла $\sim 5\%$.

Обсуждение результатов

Ядерный квадрупольный резонанс хлора-35. Частоты ЯКР ^{35}Cl кристаллов I и II при 77 К были получены ранее [9], результаты наших измерений согласуются с данными этой работы. Из спектров ЯКР следует, что молекулы исследованных соединений пентакоординационного фосфора имеют структуру тригональной бипирамиды, в вершинах которой находятся четыре атома хлора и арильный радикал, причем последний занимает экваториальную позицию. Изученное в настоящей работе температурное поведение спектрального и релаксационного параметров ядер ^{35}Cl в данных кристаллах позволяет выяснить характер их внутренней динамики, связанной со строением молекул.

Плавное уменьшение резонансных частот ядер ^{35}Cl всех фрагментов молекул (рис. 1) демонстрирует влияние тепловых либрационных колебаний в кристалле [10], причем видно, что амплитуда этих колебаний для аксиальных положений атомов хлора меньше, чем для экваториальных (меньше абсолютная величина соответствующих температурных коэффициентов частот ЯКР). При этом сигналы ЯКР ^{35}Cl связей Р—Сl в обоих соединениях с повышением температуры становятся недетектируемыми («увядают») за ~ 75 К до точки плавления, тогда как в $4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{PCl}_4$ сигнал ^{35}Cl связи С—Сl наблюдается вплоть до плавления образца (рис. 1). Увяданию сигналов предшествует температурное экспоненциальное сокращение времени T_1 ядер ^{35}Cl связей Р—Сl, величина которого в области более низких температур, где доминирует либрационный меха-

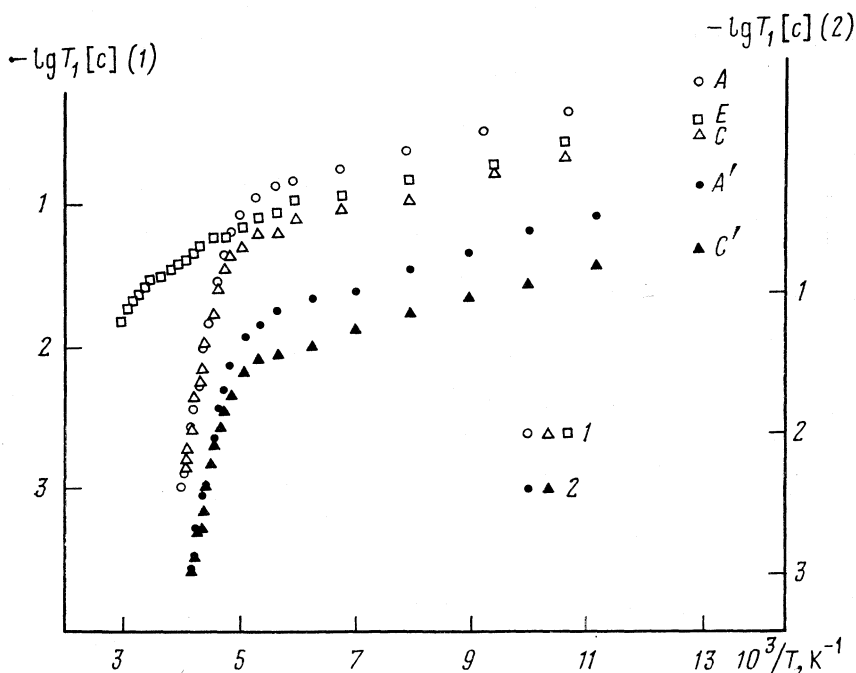


Рис. 2. Температурные зависимости времени T_1 спин-решеточной релаксации ядер ^{35}Cl в кристаллических $4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{PCl}_4$ (1) и $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_4$ (2); обозначения см. рис. 1

низм спин-решеточной релаксации, изменяется по степенному закону [10]: на рис. 2 видны два соответствующих различных участка на зависимостях $T_1(T)$. В то же время для ядер ^{35}Cl связи С—Cl соединения I закон изменения $T_1(T)$ остается степенным при исследовании образца во всем температурном диапазоне — от 77 К до точки плавления. Наблюдаемое с повышением температуры экспоненциальное изменение времени спин-решеточной релаксации ядер ^{35}Cl связей Р—Cl свидетельствует о наличии в обоих кристаллических арилтетрахлорфосфоранах термоактивированного движения [10], которое, однако, не затрагивает молекулу как целое. Последнее следует из отмеченного выше температурного поведения резонансного сигнала и времени T_1 ядра ^{35}Cl связи С—Cl, а также из рассмотренных далее особенностей $T_{1e}(T)$ протонов арильных радикалов.

Как показывает эксперимент, в каждом из кристаллов I и II с ростом температуры времена T_1 всех аксиальных и экваториальных ядер ^{35}Cl при экспоненциальном сокращении становятся одинаковыми (чтобы не загромождать изображение, экспериментальные данные на рис. 2 приведены только для отдельных аксиальных и экваториальных связей Р—Cl). Отсюда можно заключить, что в термоактивированном динамическом процессе участвуют одновременно и с одинаковой скоростью все четыре атома хлора, связанные с атомом фосфора. Этот процесс вряд ли может быть реориентационным движением фрагмента PCl_4 вокруг оси Р—Аг с поворотом на 180° , сохраняющим молекулярную конфигурацию, ибо такие 180° -реориентации, несомненно, сильно затруднены не только очевидным

внутримолекулярным взаимодействием аксиальных связей P—Cl с бензольным кольцом, но и межмолекулярными взаимодействиями, которые в кристалле обычно препятствуют движениям столь большой амплитуды. К тому же подобным реориентациям не содействует отсутствие соответствующей симметрии у аксиальных связей P—Cl, геометрическая неэквивалентность которых видна из спектра ЯКР ^{35}Cl (значительное различие по величине резонансных частот двух аксиальных ядер хлора в соединениях — см. табл. 1).

Наконец, существенное различие углов аксиальных и экваториальных связей P—Cl с осью возможных реориентаций (P—Ar) не предполагает столь быстрого динамического выравнивания времен $T_1(^{35}\text{Cl})$, которое наблюдается в эксперименте и свидетельствует о полной равноценности всех названных связей P—Cl по отношению к движению. Поэтому естественно интерпретировать обнаруженное синхронное движение четырех атомов хлора фрагмента PCl_4 как их внутримолекулярный позиционный обмен, происходящий без разрыва химических связей через некоторое переходное состояние, тем более, что принципиальная возможность атомного обмена доказана для твердых соединений пентакоординационного фосфора [1–3]. К тому же обменное движение именно четырех лигандов в подобных соединениях хорошо известно для жидкой фазы [4].

Активационные параметры атомного обмена могут быть найдены [10] из температурных зависимостей скорости спин-решеточной релаксации ядер ^{35}Cl связей P—Cl, которая включает в себя два вклада, отражающие независимое и аддитивное действие двух релаксационных механизмов — либрационного (степенной закон изменения с температурой) и обменного (экспоненциальное температурное изменение):

$$T_1^{-1}(T) = (T_1^{-1})_{\text{либр}} + (T_1^{-1})_{\text{обм}} = aT^n + b \exp(-E_a/RT). \quad (1)$$

Здесь a , b , n и E_a (энергия активации обменного движения) — параметры, определяемые из обработки экспериментальных данных, результаты которой приведены в табл. 1, 2; R — газовая постоянная, T — абсолютная температура. Полученные значения энергии активации, равные $50,9 \pm 0,8$ и $53,5 \pm 0,9$ кДж/моль для соединений I и II соответственно, свидетель-

Таблица 1

Фрагмент	ν , МГц	T_1 , мс	$a \cdot 10^4$, $\text{с}^{-1} \cdot \text{К}^{-n}$	n	Соединение II			
					ν , МГц	T_1 , мс	$a \cdot 10^4$, $\text{с}^{-1} \cdot \text{К}^{-n}$	n
Соединение I					Соединение II			
4-Cl	35,238	400	3,42	2,03	—	—	—	—
Cl _{эkv}	33,845	370	8,80	1,85	33,743	290	2,19	2,23
Cl _{акс}	33,491	310	9,89	1,86	33,584	200	4,59	2,13
Cl _{акс}	25,546	710	3,37	1,93	25,515	540	0,40	2,49
Cl _{акс}	25,068	740	2,36	2,00	24,611	530	0,48	2,45

Примечание. Приведены значения ν и T_1 при 77 К.

Таблица 2

Соединение	$b \cdot 10^{-13}$, с^{-1}	E_a , кДж/моль	$T_{1e}^{\text{мин}}$, мс	$\tau_0^{-1} \cdot 10^{-13}$, с^{-1}	E_a' , кДж/моль
I	3,85	50,9	11	8,00	51,0
II	41,2	53,5	16	87,0	54,0

ствуют о практически одинаковом торможении атомного обмена в исследованных образцах. Известно, что потенциальный барьер, препятствующий движению атомов в твердом теле, создается совместным действием внутри- и межмолекулярных факторов. Для выяснения роли тех и других причин необходимо знание молекулярно-кристаллических структурных данных.

Ядерный магнитный резонанс протонов. Зарегистрированное с помощью ЯКР ^{35}Cl обменное движение атомов хлора проявляется в температурной зависимости T_{1e} протонов арильных радикалов обоих соединений. Это проявление связано с модуляцией рассматриваемым движением взаимодействия протон — хлор и заключается в наличии характерных минимумов на кривых $T_{1e}(T)$ (рис. 3). Глубины минимумов относительно невелики и имеют значения $T_{1e}^{\text{мин}}$ (см. табл. 2), практически одинаковые с наблюдавшимися в работе [3], т. е. свойственные релаксационному механизму, обусловленному не собственной динамикой протонов, а влиянием на них движения ядер с малым магнитным моментом (ядер хлора). Отсюда следует, что в исследованных кристаллических соединениях наблюдаемый с помощью ЯМР ^1H динамический процесс не связан с движением бензольного кольца, а следовательно, и всей молекулы в целом, как отмечалось выше.

Анализ экспериментальных результатов по ЯМР ^1H в твердых образцах I и II связан с особенностью, вызванной появлением в их спектрах на фоне широкой линии, обусловленной диполь-дипольными взаимодействиями, очень узкой резонансной линии, ширина которой определяется неоднородностью постоянного магнитного поля. Поскольку образцы не содержат жидких компонентов, то, очевидно, причины появления этих узких линий в спектрах ЯМР поликристаллов подобны обсуждаемым в [11]. В настоящей работе узкие линии ЯМР ^1H наблюдались в образцах I и II выше 250 и 290 К соответственно, при этом спад сигналов эха в условиях многоимпульсного спин-локинга аппроксимировался суммой двух экспонент, постоянные времени которых существенно различны в образце I и близки между собой у другого образца. В случае образца I было установлено, что спад намагниченности с длинным временем относится к узкой линии, и это позволило определить соответствующее время релаксации T_{1e} , температурная зависимость которого приведена на рис. 3. Для этой области температур значения T_{1e} , относящиеся к широкой линии ЯМР ^1H кристалла I и дающие информацию об атомном обмене, получены посредством специальной математической обработки [8]. Такая обработка не применялась в случае образца II вследствие отмеченной плохой разрешимости двух экспонент, поэтому для него экспериментальные точки при температурах выше 290 К (появление узкой линии в спектре ЯМР ^1H) не брались в расчет при анализе данных по $T_{1e}(T)$ (см. рис. 3).

Поскольку, как установлено выше, температурная зависимость времени T_{1e} протонов связана с обменным движением атомов хлора, соответствующий анализ ведется на основе рассмотрения влияния движущихся ядер хлора на протоны. Используется выражение, описывающее скорость спин-решеточной релаксации протонов, обусловленной флуктуациями гетероядерного взаимодействия H—Cl [12, 13]:

$$(T_{1e}^{-1})_{\text{обм}}^{\text{H-Cl}} = \gamma_{\text{H}}^2 \Delta S_2 \tau_c \left[1 - \frac{\tau_c}{2\tau} \frac{(1 - \cos \varphi) \text{sh}(2\tau/\tau_c)}{\text{ch}(2\tau/\tau_c) - \cos \varphi} \right]. \quad (2)$$

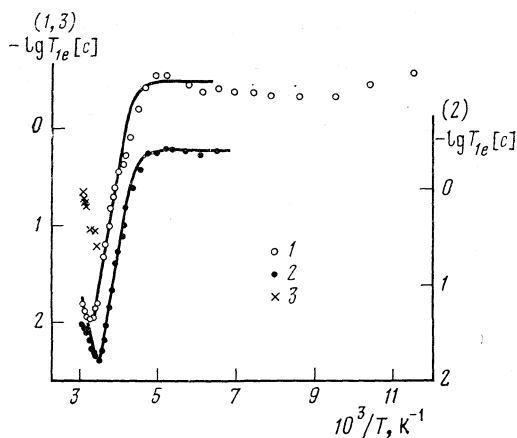


Рис. 3. Температурные зависимости времени T_{1e} спин-решеточной релаксации протонов в кристаллических арилтетрафосфоранах: 1 — $4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{PCL}_4$, 2 — $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{PCL}_4$, 3 — данные, соответствующие узкой линии в $4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{PCL}_4$ (см. текст); сплошные кривые — расчет по уравнениям (2) и (3)

Здесь γ_{H} — гиромагнитное отношение протонов, ΔS_2 — изменение второго момента линии поглощения ЯМР протонов за счет обменного движения атомов хлора, τ и ϕ — параметры импульсной последовательности MW-4; $\tau_c = \tau_0 \exp(E_a'/RT)$ — время корреляции движения ядер хлора связей P—Cl, где τ_0 и E_a' (энергия активации обменного движения) определяются из обработки полученных значений $\tau_c(T)$.

Поскольку в изученном температурном диапазоне экспериментальная кривая $T_{1e}(T)$ протонов выходит при низких температурах на плато («жесткая решетка», рис. 3), то для медленных движений (правая по отношению к минимуму ветвь названной кривой) наблюдаемую скорость релаксации можно выразить через сумму двух вкладов [14]:

$$(T_{1e}^{-1})_{\text{набл}}^{\text{H-Cl}} = (T_{1e}^{-1})_{\text{ж.р}}^{\text{H-Cl}} + (T_{1e}^{-1})_{\text{обм}}^{\text{H-Cl}}, \quad (3)$$

где $(T_{1e}^{-1})_{\text{ж.р}}^{\text{H-Cl}} = \text{const}(T)$ — скорость релаксации намагниченности в жесткой решетке, а $(T_{1e}^{-1})_{\text{обм}}^{\text{H-Cl}}$ — вклад, обусловленный обменным движением атомов хлора, который выражается формулой (2). Этот вклад может быть найден из эксперимента с помощью уравнения (3). Из зависимостей $T_{1e}(T)$ протонов в кристаллических соединениях I и II получены значения E_a' , равные $51,0 \pm 2,0$ и $54,0 \pm 2,0$ кДж/моль соответственно, что совпадает с величинами энергии активации, определенными из $T_1(T)$ ядер хлора в этих образцах (см. табл. 2).

Характер обменного движения атомов хлора. Как известно [4, 15], во внутримолекулярном позиционном обмене лигандов, связанных с центральным атомом, различают модус (способ, тип) и механизм обменного движения. Одновременное участие в перегруппировке двух аксиальных (a) и двух экваториальных (e) атомов хлора может происходить в соответствии с принятой классификацией [15] по модусу M_1 с пермутацией (aeae). Такая согласованная перестановка четырех лигандов обычно рассматривается как происходящая по механизму Берри [4], однако в нашем случае подобное представление противоречит эксперименту. Дело в том, что «псевдовращение Берри» при внутримолекулярном позиционном обмене атомов предусматривает результирующий поворот всей молекулы в пространстве [4], а, как показано выше, изменение ориентации бензольного кольца исключается полученными данными по ЯМР ^1H . Такие повороты молекул как целого в кристалле приводили бы

к созданию ориентационных дефектов в его решетке, что, вероятно, связано с преодолением значительного внутрикристаллического барьера.

Установив нереальность механизма Берри для наблюдаемого обменного движения атомов хлора в исследованных твердых арилтетрахлорфосфоранах $AgPCl_4$, в качестве альтернативного пути, по которому совершается одновременная перестановка всех четырех лигандов (*aеae*), можно предложить «тетрагональный твист» (переход одного атома на освободившееся место другого). Ясно, что для изолированной молекулы такой путь движения лигандов энергетически менее выгоден, чем при «псевдовращении Берри», характеризующемся, как известно, малой энергией активации обменного внутримолекулярного процесса [4]. Однако в кристалле для механизма Берри, очевидно, возникают дополнительные отмеченные выше препятствия, тогда как реализация «тетрагонального твиста» оказывается менее затруднена со стороны кристаллографического окружения, поскольку сохраняет ориентационный порядок в решетке. Заметим, что переходное состояние в обоих механизмах (псевдовращение Берри и тетрагональный твист) может иметь одну и ту же конфигурацию тетрагональной пирамиды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kibrik G. E., Kjuntsel I. A., Kozlov E. S. et al. // J. Mol. Struct. 1982. V. 83. P. 113.
2. Кибрик Г. Е., Козлов Э. С., Кюнцель И. А. и др. // Журн. общ. химии. 1984. Т. 54. С. 791.
3. Кибрик Г. Е., Козлов Э. С., Кюнцель И. А. и др. // Радиоспектроскопия. Вып. 16. Пермь. Пермск. гос. ун-т, 1985. С. 124–138.
4. Соколов В. И. Введение в теоретическую стереохимию. М.: Наука, 1982. 243 с.
5. Козлов Э. С., Кюнцель И. А., Мокеева В. А., Соифер Г. Б. // Журн. общ. химии. 1987. Т. 57. С. 953.
6. Das T. P., Roy D. K. // Phys. Rev. 1955. V. 98. P. 525.
7. Mansfield P., Ware D. // Phys. Lett. 1966. V. 22. P. 133.
8. Зеленин В. П., Каменских В. А., Кибрик Г. Е. и др. // ПТЭ. 1977. № 2. С. 71.
9. Свергул В. И., Розинов В. Г., Гречкин Е. Ф. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1970. № 8. С. 1918.
10. Chihara H., Nakamura N. // Adv. NQR. V. 4. L.: Heyden. 1980. P. 1–69.
11. Завельский В. О., Федин Э. И., Высоковская М. С., Бабин В. Н. // Радиоспектроскопия. Вып. 16. Пермь: Пермск. гос. ун-т, 1985. С. 183–184.
12. Rhit W. K., Virut D. P., Elletan D. D. // J. Chem. Phys. 1978. V. 68. P. 692.
13. Зобов В. Е., Пономаренко А. В. // Ядерный магнитный резонанс в кристаллах. Красноярск: Ин-т физики СО АН СССР, 1978. С. 3–17.
14. Хигрин А. К. // Радиоспектроскопия. Вып. 13. Пермь: Пермск. гос. ун-т, 1980. С. 107–110.
15. Musher J. I. // J. Amer. Chem. Soc. 1972. V. 94. P. 5662.

Пермский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
3.III.1988

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 541.183

**ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДЕСОРБЦИОННЫЕ
ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТОЯНИЯ ВОДОРОДА НА ОБРАЗЦАХ
Pd/Al₂O₃***Кох И. Г., Воздвиженский В. Ф., Бабенкова Л. В.*

Изучена энергетическая неоднородность хемосорбированного Pd/Al₂O₃ водорода. Определены порядки и энергии активации десорбции для различных степеней заполнения поверхности водородом. Исследовано влияние на адсорбцию СО различных форм предварительного хемосорбированного Pd/Al₂O₃ водорода.

Компоненты реакции, находясь одновременно на поверхности катализатора, взаимно влияют друг на друга, изменяя энергию связи реагирующих веществ с поверхностью. Для оценки влияния хемосорбированного водорода на активацию второго компонента процесса необходима информация о состоянии водорода на поверхности катализатора.

В данной работе исследовали хемосорбционные характеристики водорода на образцах Pd/Al₂O₃ методами температурно-программированной десорбции и инфракрасной спектроскопии. По кинетическим параметрам термодесорбции (порядок n и энергия активации десорбции $E_{\text{дес}}$ [1]) определялись молекулярность, атомарность и прочность связи адсорбированных форм водорода. Относительный знак их заряда оценивался по изменению частоты валентного колебания в ИК-спектре хемосорбированного оксида углерода (ν_{CO} , СО — молекула-тест) [2].

Известно, что палладий (пленки [3], мембраны [4], черни [5], отдельные грани [6]) помимо растворенного содержит две или три формы адсорбированного водорода: прочно (β^-) и слабо (β^+) связанный атомарный водород с $E_{\text{дес}}=100\div 133$ и $42\div 100$ кДж/моль и молекулярный (α) водород. Недавно обнаружена еще одна низкотемпературная приповерхностная форма, являющаяся промежуточным состоянием при переходе адсорбированного в растворенную формы водорода [7] ($T_{\text{дес}}=150\div 250$ К, $E_{\text{дес}}=29$ кДж/моль). Выводы об относительном знаке заряда хемосорбированных форм водорода, полученные главным образом из измерений изменения работы выхода электрона ($\Delta\phi$) при хемосорбции водорода на Pd неоднозначны. По данным [6–10], по мере заполнения поверхности (θ) палладия водородом работа выхода монотонно увеличивается, что указывает на смещение электронной плотности от металла на водород. В работах [3, 4] после первоначального увеличения наблюдали уменьшение

работы выхода с ростом величины θ , что связывается с различной поляризацией адсорбированного водорода на Pd (H^{δ} и $H^{\delta+}$). Заполнение наиболее слабосвязывающих центров хемосорбции водорода на Pd сопровождалось увеличением работы выхода и объяснялось образованием $H_2^{\delta-}$ -формы, являющейся «precursor» для последующей диссоциативной хемосорбции [10].

Образование различно поляризованных форм водорода на неоднородной поверхности связывается с тем, что на определенном типе центров дативный перенос электронов от металла играет более важную роль в образовании связи Pd—водород, чем донорно-акцепторное взаимодействие связывающих δ -орбиталей с активным центром металла, которое начинает превалировать при $\theta > 0,2$ [3, 11]. Однако общепринятая интерпретация изменения работы выхода $\Delta\phi$ при хемосорбции как водорода, так и других газов не всегда справедлива, так как не учитывается вклад в $\Delta\phi$, вызванный наведенной поляризацией поверхностных атомов металла под действием адсорбата [12]. Теоретический анализ показывает [12], что большинство адсорбатов уменьшают поверхностную d -плотность и вызывают d - p -орбитальную регбридизацию поверхностных атомов металла, приводящую к образованию дипольных моментов, направленных в объем и поэтому уменьшающих работу выхода металла.

Уменьшение величины $\Delta\phi$, вызванное поляризацией поверхностных атомов металла, зависит от структуры поверхности и может вносить преимущественный, в сравнении с зарядовым переходом адсорбат — металл, вклад в суммарное значение $\Delta\phi$. Таким образом, сделать однозначные выводы об относительном знаке заряда различных форм водорода на поверхности нанесенного Pd из имеющихся в литературе данных трудно. Однако это можно сделать из оценки изменения донорно-акцепторных свойств поверхности катализатора по смещению частоты валентного колебания совместно адсорбированного с водородом оксида углерода, природа связи которого с переходным металлом достаточно хорошо исследована [13].

Палладиевые катализаторы (0,6; 3; 4,5; 5% Pd/Al₂O₃) готовились пропиткой γ -Al₂O₃ (спектрально чистый и «ос.ч.») солянокислым раствором хлористого палладия.

Независимо от содержания Pd в образце водород десорбируется (рис. 1, а, кривые 1—6) в интервале температур 183—773 К и при максимальном заполнении поверхности ($\theta \rightarrow 1$) характеризуется тремя слабо разграниченными формами десорбции ($T_{\text{макс}} = 443$ К, плечо при 373 и 623 К). Как было показано ранее [5], растворенный водород десорбируется полностью при 183—298 К с выдержкой в изотермическом режиме при 298 К. Одновременно с растворенным может удаляться и приповерхностный слабосвязанный водород с $T_{\text{дес}} = 150 \div 250$ К, являющийся «precursor» состоянием при десорбции растворенного водорода.

Исследование энергетических характеристик ($T_{\text{дес}}$, $T_{\text{макс}}$, $E_{\text{дес}}$ и n) хемосорбированного водорода осуществлялось для разных значений θ в пределах каждой области десорбции. Различные величины θ были получены или при последовательном удалении части адсорбированного водорода нагреванием катализатора до заданной температуры (рис. 1, а, кривые 2—6) или при постепенном увеличении степени покрытия водородом (рис. 1, б, кривые 1'—5'). Из результатов расчетов кинетических параметров десорбции ($E_{\text{дес}}$ и n) следует, что водород, десорбирующийся в областях 423—573 и 573—773 К, атомарно адсорбирован на поверхности с $E_{\text{дес}} = 58 \div 84$ и $84 \div 117$ кДж/моль соответственно ($n=2$) (рис. 2).

Идентифицировать состояние водорода в области 298—423 К (плечо

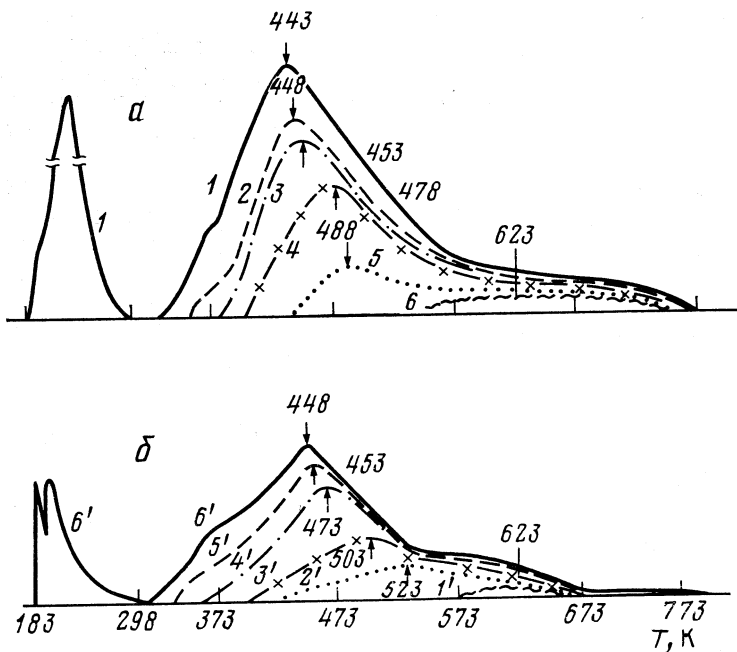


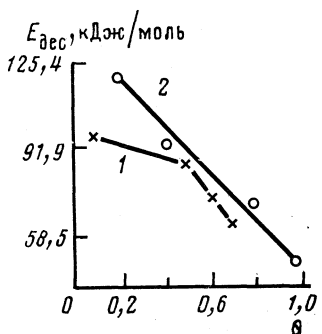
Рис. 1. Спектры термодесорбции водорода при различных степенях 5% Pd/Al₂O₃ (а) и 0,6% Pd/Al₂O₃ (б) водородом ($T_{адс}=623$ К, 1 ч, $V_{H_2}=100$ мл/мин): 1 — при $\theta \rightarrow 1$, 2–6 — после термостатирования при 353, 373, 403, 448, 523 К соответственно; 1'–6' — при постепенном заполнении поверхности водородом

при 373 К) не удалось вследствие неявного порядка его десорбции с поверхности однако, по аналогии с [5, 10], можно предполагать, что в данном интервале с Pd выделяется водород, хемосорбированный в молекулярной форме. Следует отметить, что в катализаторе с высоким содержанием Pd (5%) количество молекулярного водорода больше, чем в низкопроцентном Pd/Al₂O₃ (0,6%). С другой стороны, увеличение концентрации Pd в образцах вызывает уменьшение содержания и ослабление связи от 117 до 91 кДж/моль наиболее прочно связанной атомарной формы водорода (рис. 2).

При получении ИК-спектров СО в присутствии различных форм хемосорбированного на Pd/Al₂O₃ водорода образцы катализаторов помещались в проточную кювету, присоединенную к газодинамической термодесорбционной установке и перед каждым опытом стандартно обрабатывались в токе газов: O₂, 573 К, 30 мин; He или Ar, 623 К, 15 мин; H₂, 623 К, 60 мин; охлаждение до 298 К в токе H₂. Адсорбция СО проводилась из смесей H₂+СО; Ar, He+СО на поверхность Pd/Al₂O₃, предварительно покрытую водородом до заданного значения θ . Перед регистрацией ИК-спектра оксид углерода удалялся из газовой фазы потоком водорода или инертного газа в течение 10 мин при 298 К. Для получения воспроизводимых результатов палладиевые образцы предварительно формировались пятью–десятью вышеназванными циклами до установления разброса интенсивности полосы поглощения 2085 см⁻¹, не превышающего 2,0%.

Адсорбция СО на восстановленных 0,6; 3; 4,5; 5% Pd/Al₂O₃-катализаторах в отсутствие на поверхности водорода характеризуется, как и в [14], наличием в ИК-спектре полос поглощения поверхностных карбони-

Рис. 2. Зависимость энергии активации десорбции от степени заполнения поверхности катализатора водородом ($T_{\text{адс}}=623$ К) 5% Pd/ Al_2O_3 (1) и 0,6% Pd/ Al_2O_3 (2)



лов, приписываемых линейной ($\nu_{\text{CO}}=2085$ см^{-1}) и мостиковым формам ($\nu_{\text{CO}}=1980$ и 1910 см^{-1}) (рис. 3, а, б, кривые 1). В ИК-спектрах СО, адсорбированного на катализаторах при их максимальном заполнении водородом (после $T_{\text{адс}}=623$ К), т. е. в присутствии всех форм водорода, в интервале $1700-2300$ см^{-1} наблюдаются те же три полосы поглощения: 1910 , 1980 и 2085 см^{-1} и плечо при 1870 см^{-1} (рис. 3, а, б, кривые 2); интенсивность полос, характерных для мостиковых форм, остается неизменной, а линейной формы возрастает.

Замещение газовой фазы водорода на инертный газ при 298 К, сопровождающееся одновременным удалением растворенного и приповерхностного слабо связанного водорода ($T_{\text{дес}}=150 \div 250$ К, $E_{\text{дес}}=29$ кДж/моль [7], рис. 1, а, кривая 1) смещает длинноволновый максимум к 1870 см^{-1} (рис. 3, а, кривая 3), что можно объяснить усилением переноса электронной плотности на разрыхляющие орбитали СО, т. е. усилением донорных свойств центров адсорбции СО. В отсутствие растворенного и приповерхностной форм водорода также уменьшается интенсивность полосы поглощения у 2085 см^{-1} . Положение полосы поглощения 1980 см^{-1} , появление которой считается признаком высокой степени заполнения палладия оксидом углерода, не изменялось после продувания при 298 К кюветы газами H_2 , He , Ar (рис. 1, б, кривые 2', 3') и только после удаления молекулярного водорода (до точки перегиба при 373 К) и части слабо связанного атомарного водорода ($E_{\text{дес}}=42 \div 63$ кДж/моль в результате прогрева образцов до 423 К в токе инертного газа) наблюдалось уменьшение интенсивности поглощения при 1980 см^{-1} (рис. 3, б, кривая 5). При откачке непрогретого образца до 10^{-3} Торр (298 К), когда помимо растворенного могут удаляться и слабо связанные адсорбированные формы с $T_{\text{дес}}=373 \div 403$ К, эта полоса исчезала и в спектре поверхностных карбониллов происходили изменения, характерные для Pd-катализаторов с хемосорбированным СО при низких давлениях (рис. 3, а, б, кривые 6, 7), т. е. слабо-связанный водород с $E_{\text{дес}}=42 \div 63$ кДж/моль способствует формированию на палладии центров адсорбции СО с $\nu_{\text{CO}}=1980$ см^{-1} .

Следует отметить, что после удаления водорода с $E_{\text{дес}}=41 \div 63$ кДж/моль при прогреве образца до ~ 423 К (рис. 1, а, кривая 3 — оставшаяся часть водорода на поверхности) сильно уширяется длинноволновое поглощение ($\nu_{\text{CO}}=1870$ см^{-1}), что связано с появлением новой полосы при 1930 см^{-1} , интенсивность которой не стабильна и в серии повторных экспериментов в спектре наблюдается либо широкое поглощение с серединой при 1900 см^{-1} (рис. 3, а, кривая 4), либо два слабо разрешенных максимума у 1880 и 1930 см^{-1} (рис. 3, б, кривая 4). При удалении с поверхности более прочно связанного атомарного водорода ($T_{\text{дес}}$ до 473 К, $E_{\text{дес}}=$

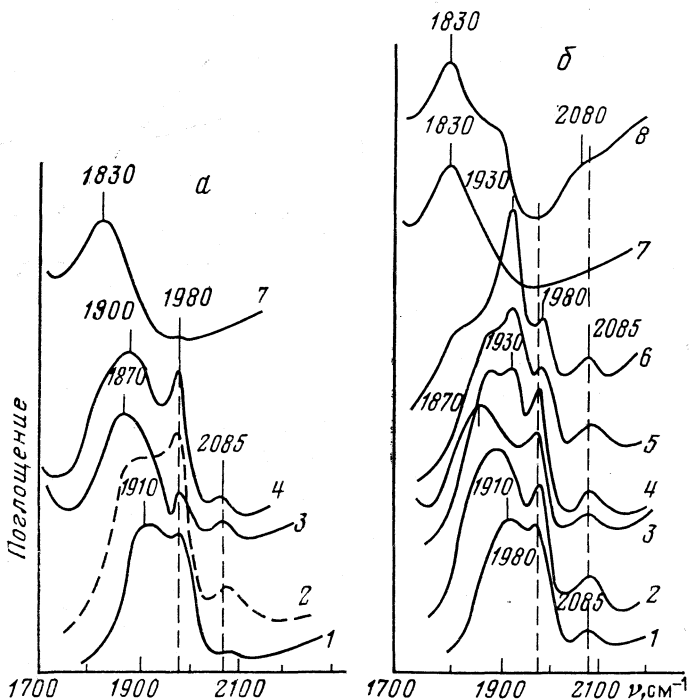


Рис. 3. ИК-спектры СО, адсорбированного на образцах 3% Pd/Al₂O₃ (а) и 4,5% Pd/Al₂O₃ (б) после стандартной обработки (O₂, 573 К, 30 мин; Ar, 623 К, 15 мин; H₂, 623 К, 60 мин) и последующей выдержке (30 мин) в Ar, 623 К (1); H₂, 298 К (2); Ar 298 К (3); Ar, 373 К (4); Ar, 473 К (5); Ar, 623 К (6); 10⁻³ Торр, 298 К (7); H₂, 298 К, 100 Торр (8)

=63÷96 кДж/моль, рис. 1, а, кривая 5) отношение интенсивностей полос у 1880 и 1930 см⁻¹ существенно изменяется в пользу коротковолновой компоненты (рис. 3, б, кривая 5). Полученные результаты указывают на донорный характер адсорбции атомарного водорода на палладии ($T_{\text{дес}} = 373 \div 573 \text{ К}$, $E_{\text{дес}} = 63 \div 96 \text{ кДж/моль}$).

После десорбции водорода с поверхности катализатора в токе Ar при 573 К, когда на образце остается только прочно связанная атомарная форма с $E_{\text{дес}} = 96 \div 117 \text{ кДж/моль}$, интенсивность длинноволнового поглощения ($\nu_{\text{CO}} = 1870 \text{ см}^{-1}$) еще больше уменьшается, а полосы $\nu_{\text{CO}} = 1930 \text{ см}^{-1}$ увеличивается (рис. 3, б, кривая 6). Таким образом, в присутствии предварительно адсорбированных атомарных форм водорода ($E_{\text{дес}} = 63 \div 96 \text{ кДж/моль}$) становится четко выраженной мостиковая форма СО ($\nu_{\text{CO}} = 1930 \text{ см}^{-1}$), с уменьшением атомарно адсорбированного водорода на поверхности, содержание этой формы СО растет, а формы СО с $\nu_{\text{CO}} = 1870 \text{ см}^{-1}$ уменьшается..

Из изложенных результатов следует, что растворенный и адсорбированные формы водорода дают противоположный вклад в изменение состояния поверхности палладия. Первый из них проявляет себя как акцептор, повышая частоту валентного колебания карбонильной группы поверхностных соединений. Однако полученный результат может быть обусловлен увеличением межатомных расстояний Pd — Pd при растворении водорода и ослаблением взаимодействия Pd — Pd. Последний процесс

может играть определяющую роль при образовании связи СО с поверхностью [14, 15]. Изменения, наблюдаемые в ИК-спектрах СО, зависят от количества и прочности связи удаляемого с поверхности водорода, а происходящие изменения интенсивности полос поглощения при 1870 и 1930 см⁻¹ свидетельствуют об адсорбции СО на одних и тех же активных центрах.

Адсорбированный водород, не являясь конкурентом для оксида углерода, влияет на электронную плотность центров адсорбции СО, вызывая смещение полос поглощения поверхностных карбониллов в длинноволновую область, т. е. адсорбированный водород, проявляя донорные свойства, положительно поляризован на поверхности палладиевых катализаторов.

Влияние водорода на ИК-спектры предварительно адсорбированного СО исследовалось на 9% Pd/Al₂O₃ при низких давлениях [14]. При постепенном добавлении водорода к катализатору с преадсорбированным слоем СО ($\theta=0,2$), авторы [14] наблюдали сдвиги частот полос, приписываемых мостиковым формам поверхностных карбониллов, в коротковолновую сторону. Наблюдаемое ослабление связи Pd—С при низких значениях θ_{H_2} (образование формы β^-) связывалось с конкуренцией за *d*-электроны металла во время образования дативных связей Me—С и Me—Н с переносом электронной плотности на разрыхляющие орбитали адсорбента, а в области давлений, соответствующих образованию β^+ -формы и гидрида Pd — с перестройкой поверхности (например, переход граней (100) в (111)), приводящей к ослаблению связи Me—С.

В данной работе хемосорбция СО проводилась на 0,6—5% Pd/Al₂O₃-катализаторы как со сформированным хемосорбированным слоем водорода и гидридной фазой PdH, так и при разных степенях заполнения поверхности катализаторов, которые достигались постепенным удалением водорода, начиная со слабо связанных форм. В соответствии с данными работ [3, 10], отрицательно заряженная атомарная форма (β^-) рекомбинирует с β^+ -формой в процессе формирования хемосорбированного слоя водорода на палладии. В связи с этим полученные нами данные о состоянии водорода на поверхности катализатора не противоречат результатам работы [14], а также выводам, сделанным в [3, 6—11] при измерении работы выхода, и показывают, что характер влияния водорода на формы связи СО с поверхностью не зависит от порядка и заполнения поверхности адсорбирующимися водородом и СО.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kollen W., Gzanderna A. V. // J. Coll. Interface Sci. 1972. V. 38. P. 152.
2. Soma-Noto J., Sachtler W. M. H. // J. Catal. 1974. V. 32. P. 315.
3. Dus R. // Surf. Sci. 1975. V. 50. P. 241; J. Catal. 1976. V. 42. P. 334.
4. Караванов А. Н., Грязнов В. М. // Кинетика и катализ. 1984. Т. 25. С. 69; Зубарев Ю. А., Ягодовский В. Д. // Кинетика и катализ. 1983. Т. 24. С. 1194.
5. Бабенкова Л. В. и др. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 210. С. 888.
6. Behm R. J., Christmann K., Ertl G. // Surf. Sci. 1980. V. 99. P. 320.
7. Behm R. J., Penka V., Cattania M. G. et al. // J. Chem. Phys. 1983. V. 12. P. 7486.
8. Kojima I., Myazaki E., Yasumori I. // Surf. Sci. 1982. V. 10. P. 27.
9. Cattania M. G., Penka V., Behm R. I. et al. // Ibid. 1983. V. 126. P. 382.
10. Kopestansky J. // Collect. Czechosl. Chem. Commun. 1985. V. 50. P. 1801.
11. Saillard J. Y., Hoffman R. // J. Amer. Chem. 1985. V. 107. P. 8264.
12. Shustorovich E., Baetzold R. C. // Science. 1985. V. 227. P. 876.
13. Blyholder G. // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. P. 2772.
14. Palazov A., Kadinov G., Bonev Ch., Shopov D. // J. Catal. 1982. V. 74. P. 44.
15. Воздвиженский В. Ф. и др. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 274. P. 1153.

Поступила в редакцию
12.VIII.1987

УДК 541.183

**ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИЗОТЕРМ
АДСОРБЦИИ ГАЗОВ ПОРИСТЫМИ ТЕЛАМИ ПРИ БОЛЬШИХ
ДАВЛЕНИЯХ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР
II. ТЕХНОЛОГИЯ НАНЕСЕНИЯ АДСОРБЕНТА НА РЕЗОНАТОР.
АПРИОРНЫЕ ПОГРЕШНОСТИ МЕТОДА**

Бельков В. М.

Разработан высокочувствительный метод определения изотерм адсорбции пористыми материалами в интервале давлений $0-5 \cdot 10^8$ Па и температур $4-670$ К. Описана технология нанесения адсорбента на резонатор. Проведены анализ априорных ошибок и экспериментальная проверка метода.

В 1964 г. Кинг описал применение пьезоэлектрических микровесов (ПМ) для детектирования в газовой хроматографии [1]. Сведения о клеящем веществе и технологии приклеивания сорбентов в статье не приведены.

После многих проб нами разработана следующая технология нанесения сорбента: 1) измельчить сорбент до размера частиц $1-3$ мкм; 2) прокалить сорбент в токе гелия при $300-400^\circ\text{C}$; 3) очистить поверхность резонатора ватным тампоном, смоченным этиловым спиртом марки «ч.х.»; 4) подключить кварцевый резонатор к генератору ПМ; 5) нанести в центр электрода пьезоэлемента каплю клея массой не более 10^{-6} кг; 6) равномерно распределить клей на всю поверхность электрода с помощью глянцевой бумаги; 7) убрать лишний клей с электрода методом промакивания клея глянцевой бумагой до тех пор, пока опять не начнется генерация колебаний ПМ (довести толщину клея на электроде до $500-700$ нм, толщину слоя клея находят по формуле Зауэрбрея (3) по известному сдвигу частоты колебаний ПМ $\Delta f_{кл}$); 8) насыпать на смазанную клеем поверхность измельченный сорбент; 9) поместить резонатор с насыпанным сорбентом между резиновыми поверхностями и прижать порошок к электроду; 10) после того, как клей высохнет, с помощью ватного тампона удалить лишний сорбент. (Сдвиг частоты колебаний ПМ, соответствующий началу генерации колебаний для резонатора с $f_0=6$ МГц, равен $\Delta f_0 \approx 20 \div 25$ кГц. При этом ПМ имеют значительную нестабильность частоты колебаний $\Delta f \approx \pm 100$ Гц. Ватным тампоном довести сдвиг частоты колебаний Δf_0 до $8-10$ кГц, что соответствует оптимальному по толщине покрытию $h \approx 1 \div 1,5$ мкм. При этом стабильность частоты колебаний ПМ не хуже $\pm 0,3$ Гц/ч.); 11) измерительную ячейку с рабочим и опорным резонаторами загерметизировать, и поместив ее в термостат, регенерировать сорбент перед работой.

Требования к клеящему веществу: 1) время затвердевания не менее 5 минут (в противном случае экспериментатор не успеет провести требуемые операции); 2) клей должен сохранять адгезионные свойства и не разрушаться в интервале рабочих температур.

Предел обнаружения и границы применимости метода. Фактором, определяющим предел обнаружения метода, является стабильность частоты колебаний ПМ, которая зависит от стабильности температуры и питающего напряжения. При стабильности частоты колебаний ПМ $\Delta f = \pm 0,3$ Гц и оптимальной величине адсорбирующего покрытия $\Delta f_0 = 10$ кГц по формуле (6) из [2] находим $a_{\text{мин}} = 3 \cdot 10^{-5}$ г/г или для азота $a_{\text{N}_2} \approx 1$ мкмоль/г. Используя многоступенчатую стабилизацию питающего напряжения и термостатирование с точностью поддержания рабочей температуры $\pm 0,1$ К, можно в 3–5 раз уменьшить предел обнаружения метода.

ПМ обладают низким верхним пределом рабочей температуры. При температурах выше 450°C резко возрастает нестабильность генерации колебаний осциллятора, а при 573°C α -кварц, служащий для изготовления пьезоэлементов, переходит в β -модификацию, не обладающую пьезоэлектрическими свойствами. Нижнего предела рабочей температуры ПМ не имеют. Кварцевые кристаллы остаются работоспособными вплоть до температуры жидкого азота и ниже [3].

Априорные погрешности метода. Погрешность определения изотермы адсорбции газов складывается из ошибки измерения частоты; погрешностей, вызываемых воздействием на кварцевый кристалл внешних факторов (тепловых, электрических и избыточного давления газа) и ошибки измерения давления газа манометром. Первая из перечисленных погрешностей — ошибка измерения частоты колебаний ПМ у современных частотомеров, выпускаемых серийно в СССР, составляет $\pm 0,01$ Гц. Температурная погрешность и пути ее уменьшения достаточно подробно рассмотрены в работе [4]. Электрические помехи, вибрации и толчки практически не влияют на частоту колебаний ПМ благодаря высокой добротности кварцевых пьезоэлементов [5]. Изменение напряжения, питающего электронные схемы ПМ, также может вызывать нестабильность частоты колебаний микровесов. На рис. 1 приведена кривая зависимости сдвига частоты колебаний ПМ от напряжения питания ПМ U . Номинальная величина $U = 9$ В, а, как видно из рис. 1, в интервале 8–10 В частота колебаний практически не зависит от U .

Скачкообразное повышение давления в камере, где помещаются рабочий и опорный резонаторы, приводит к резкому изменению частоты колебаний ПМ (рис. 2). Спустя некоторое время, определяемое величиной изменения давления газа Δp , частота колебаний ПМ принимает свое новое, неизменное во времени значение. Этот эффект хорошо воспроизводится, характер выпадов на кривой (рис. 2) весьма необычен. При работе ПМ с одним резонатором, на электродах которого нет клея и сорбента, вид кривой зависимости $\Delta f(t)$ при скачкообразном изменении давления на $5,32 \cdot 10^5$ Па имеет вид монотонной функции (рис. 3, кривые 1–3), причем чем больше начальное давление p_0 , при котором проводится опыт, тем меньше время установления частоты колебаний ПМ. Опыты с резонаторами, не имеющими на своей поверхности клея и сорбента и у которых $f_0 = 7,0$ МГц и одинаковые температурные коэффициенты частоты (ТКЧ) $(1/f_0) d\Delta f/dT$, равные $-0,1 \cdot 10^{-6}$ К, частота колебаний ПМ в дифференциальном режиме работы в пределах ошибок опытов не зависит от давления (кривая 4 на рис. 3).

Если предположить, что эффект изменения частоты колебаний ПМ (рис. 3, кривые 1–3) связан с повышением температуры при быстром возрастании давления в камере, то знак производной $d\Delta f/dt$ будет определяться знаком ТКЧ. Для резонатора среза $yxl/35,25^\circ$ собственной частотой колебаний $f_0 = 7,0$ МГц и $\text{ТКЧ} = -0,1 \cdot 10^{-6}$ К $^{-1}$ повышение давления и,

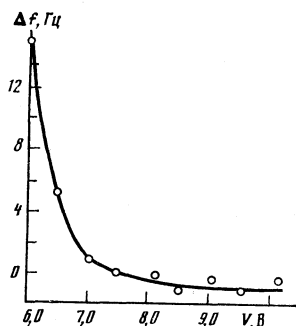


Рис. 1

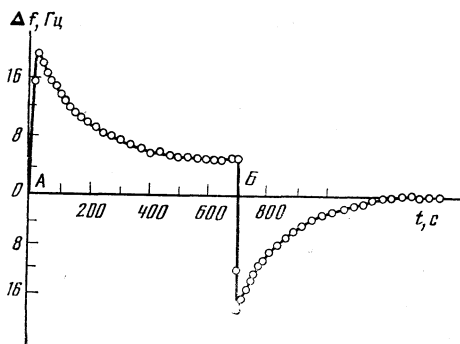


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость частоты колебаний ПМ Δf от напряжения источника питания

Рис. 2. Зависимость частоты колебаний ПМ Δf от времени t при скачкообразном изменении давления гелия марки А: в точке А давление газа возрастает на $5,32 \cdot 10^5$ Па, в точке В — уменьшается на $5,32 \cdot 10^5$ Па

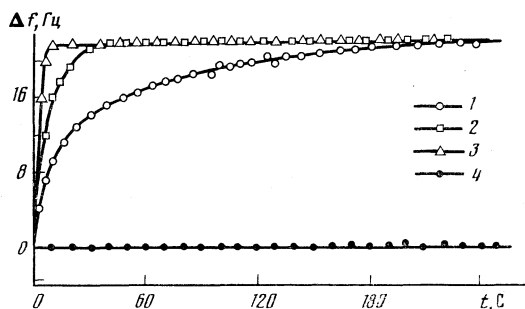


Рис. 3. Зависимости частоты колебаний ПМ от времени при скачкообразном изменении давления гелий на $\Delta p = 5,32 \cdot 10^5$ Па; начальное избыточное давление газа p_0 : 1 — 0, 2 — 1,33; 3 — 4 МПа; 4 — резонаторы без покрытия и клея

следовательно, понижение температуры гелия должно приводить к возрастанию частоты колебаний f_0 . Однако тепловой эффект при сжатии гелия приводит к повышению температуры на $\sim 10^{-4}$ К. Следовательно, обнаруженный эффект не связан с изменением температуры окружающего резонатор газа, а, по-видимому, вызывается поляризационными зарядами, локализуемыми на дефектах кристаллической решетки кварца [6].

Интересно отметить, что для двух резонаторов без покрытия эффект компенсируется (рис. 3, кривая 4), а для пары пьезоэлементов, один из которых имеет на электроде слой клея толщиной 0,7 мкм, компенсация неполная. Последнее имеет место и для пары резонаторов с сорбирующим покрытием толщиной 1–2 мкм (рабочий) и только с пленкой клея толщиной 0,7 мкм (опорный), т. е. чем больше масса покрытия, тем в большей степени проявляется описанный эффект.

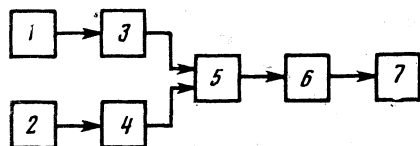
Если снимать показания частотомера через 5–6 минут после изменения давления в камере, то эффект (рис. 1) не будет приводить к погрешностям определения изотермы адсорбции. Многочисленные эксперименты показали, что после цикла «охлаждение датчика до температуры жидкого азота и его нагрев до 20°C » происходит незначительное уменьшение частоты колебаний ПМ на $5 \dots 10$ Гц. Это соответствует систематической погрешности $\sim 0,1\%$. Источником данной погрешности, по-видимому, является уменьшение массы адсорбента на поверхности электрода

кварцевого резонатора вследствие терморастрескивания слоя клея. И, наконец, последняя составляющая в погрешности пьезоэлектрического метода — ошибка измерения давления газа. У обычных стрелочных манометров класс точности не ниже 0,4, а у образцовых — 0,15.

Из рассмотрения источников погрешности метода следует, что основной вклад дают температурная погрешность ПМ (неточность поддержания температуры термостата, где размещена камера с резонаторами), а также погрешность измерения давления газа манометрами.

Экспериментальная проверка метода. По описанной технологии были изготовлены пьезоэлектрические датчики с различными адсорбентами. В качестве клея использовалась эпоксидная смола с отвердителем. Рабо-

Рис. 4. Блок-схема пьезоэлектрических микровесов; 1 и 2 — рабочий и опорный резонаторы; 3, 4 — генераторы, 5 — смеситель, 6 — частотомер, 7 — регистратор



чий и опорный резонаторы вставлялись в керамическую панель, которая крепилась к крышке стальной камеры.

Блок-схема ПМ приведена на рис. 4. Подключение рабочего (1) и опорного (2) резонаторов к генераторам 3 и 4 осуществлялось через высокочастотные температуростойкие тефлоновые кабели. Камера с резонаторами помещалась в ультракриостат. Генераторы 3, 4 и смеситель 5 были смонтированы в термостате. Разностная частота колебаний ПМ со смесителя 5 поступала на вход частотомера 6 марки ЧЗ-34. Затем измеренная частота колебаний ПМ в виде двоично-десятичного кода подавалась на регистратор 7.

Рабочим и опорным резонаторами служили плоские, круглые кварцевые резонаторы среза $yx1/35,25^\circ$ с серебряными электродами, собственными частотами колебаний f_0 , равными 6,0 и 7,0 МГц, и близкими ТКЧ. Долговременная стабильность частоты колебаний ПМ находилась в пределах $\pm 0,3$ Гц/ч, кратковременная — $\pm 0,05$ Гц/мин.

Для определения вклада гидростатического давления и комплексного импеданса газа в коэффициент чувствительности пьезокварца к давлению газа K_p нами сняты кривые зависимости частоты колебаний осциллятора с электродами без покрытия от давления гелия и смеси 5 об.% азота в гелии. На рис. 5 изображен график зависимости сдвига частоты колебаний пьезоэлемента Δf от давления газа p . Как видно на рис. 5, зависимость $\Delta f = \varphi(p)$ линейна, а тангенс угла наклона $d\Delta f/dp$ не зависит от состава газа. Комплексный импеданс газа равен [7]

$$X_r = (\pi f_0 \rho \eta)^{1/2}, \quad \Delta f \sim p^{1/2}, \quad (1)$$

где η и ρ — сдвиговая вязкость и плотность газа, f_0 — собственная частота колебаний резонатора, p — давление газа. Из анализа экспериментальных данных (рис. 5) и выражения (1) следует, что величина $(1/f_0)df/dp$ зависит только от чисто гидростатического давления. Для кварцевых пластин среза $yx1/35,25^\circ$ с собственной частотой колебаний $f_0 = 6,0$ МГц коэффициент $(1/f_0)df/dp = 6,6 \cdot 10^{-12}$ Па $^{-1}$.

Проведенные эксперименты (рис. 3) показали, что дифференциальная схема работы ПМ позволяет практически полностью устранить влияние

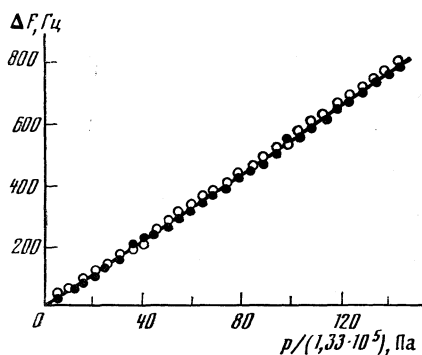


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость частоты колебаний резонатора АТ-среза с $f_0=6,0$ МГц от давления газа p

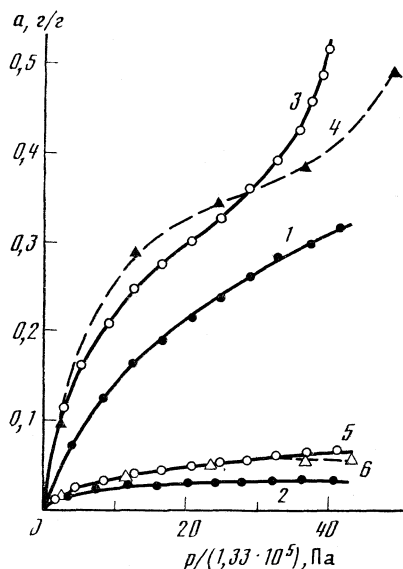


Рис. 6

Рис. 6. Изотермы адсорбции при 77 К гелия марки А на СКТ-6А (1) и на мордените (2), смеси гелий — 3 об.% N_2 на СКТ-6А (3, 4) и на мордените (5, 6); кривые 1, 4, 6 получены хроматографическим методом

гидростатического давления и температуры на сигнал микровесов. Экспериментальная проверка пьезоэлектрического метода осуществлялась путем сравнения изотерм адсорбции, полученных с помощью ПМ и динамическим хроматографическим методом [7] при двух температурах (77 и 293 К). На рис. 6 представлена вытеснительная изотерма адсорбции азота из гелий-азотной смеси на активном угле СКТ-6 при 77 К. Кривые 1, 4 и 6 на рис. 6 получены хроматографическим методом, заключающемся в том, что на вход хроматографической колонки, заполненной исследуемым адсорбентом, в потоке инертного газа-носителя подают смесь гелия с азотом. На выходе из колонки с помощью детектора по теплопроводности регистрируют выходную динамическую кривую. По выходной кривой изменения концентрации анализируемой примеси во времени находят центр «тяжести» выходной кривой [8]. Хроматографическим методом можно определять только выпуклые области S-образных изотерм адсорбции. Для вогнутой области S-образной изотермы адсорбции имеет место расплывающаяся концентрационная волна в колонке, и в этом случае время выхода центра «тяжести» выходной динамической кривой нелинейно зависит от равновесной величины адсорбции. Поэтому пьезоэлектрический и хроматографический методы можно сопоставлять только до области конденсации.

На рис. 6 приведены изотермы адсорбции гелия и гелий-азотной смеси при 77 К на активном угле СКТ-6А и мордените. Изотермы адсорбции строились с учетом эффекта влияния на частоту колебаний ПМ массы молекул, заполняющих мезо- и макропоры сорбента без адсорбции. Для

учета этого эффекта находились зависимости фиктивной величины адсорбции гелия при 20°С и тех же давлениях газа. В предположении, что гелий при комнатной температуре практически не сорбируется, находили по уравнению Зауэрбрея объем мезо- и макропор. Зная объем мезо- и макропор и плотность газа при 77 К, определяли массу газа, заполняющего поры без адсорбции, для каждой величины давления смеси. Вычисленная описанным выше способом поправка позволяла находить истинные величины адсорбции для каждого давления смеси.

Как показывает анализ изображенных на рис. 6 кривых 3, 4 и 5, 6, изотермы адсорбции гелий-азотной смеси, полученные двумя методами, удовлетворительно совпадают. Относительное стандартное отклонение сходимости результатов параллельных определений пьезоэлектрическим методом не превышает 0,05.

ЛИТЕРАТУРА

1. King W. H. // Proceedings of Vacuum Microbalance Techniques. N. Y.: Plenum Press, 1971. V. 8. P. 183.
2. Бельков В. М. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 12. С. 3295.
3. Baker M. A. // Proceedings of Vacuum Microbalance Techniques. N. Y.: Plenum Press, 1972. V. 1. P. 49.
4. Гугля В. Г., Бельков В. М., Костиков В. И. // Адгезия расплавов и пайка материалов. 1980. Вып. 6. С. 20.
5. Николаев В. Т. Микровесы с кварцевым резонатором в технологии микроэлектроники. Обзоры по электронной технике. М.: ВИНТИ, 1963. С. 33.
6. Ботаки А. А., Воробьев А. А., Ульянов В. Л. Радиационная физика ионных кристаллов. М.: Атомиздат, 1980. С. 280.
7. Stockbridge C. D. // Proceedings of Vacuum Microbalance Techniques. N. Y.: Plenum Press, 1966. V. 5. P. 147.
8. Вигдергауз М. С., Измайлов Р. И. Применение газовой хроматографии для определения физико-химических свойств веществ. М.: Наука, 1970. С. 160.

Московский институт нефти и газа
им. И. М. Губкина

Поступила в редакцию
15.VIII.1987

УДК 541.13:543.424

ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИИ ФЕНаЗИНА НА МЕДНОМ ЭЛЕКТРОДЕ МЕТОДОМ ГИГАНТСКОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

Няура Г. А., Малинаускас А. А.

Получены спектры усиленного поверхностью комбинационного рассеяния феназина, адсорбированного на медном электроде в водных сульфатных растворах в области потенциалов от 0,25 до -0,45 В относительно н. в. э. Показано, что в зависимости от потенциала электрода адсорбированный феназин находится в разных редокс-формах. Установлено, что при стационарном потенциале электрода феназин адсорбируется в протонированной форме с частичным переносом отрицательного заряда на молекулу феназина или с образованием поверхностных комплексов ионов меди с продуктом одноэлектронного восстановления феназина.

Производные феназина широко используются в качестве блескообразующих добавок к серноокислым электролитам меднения [1], в связи с чем представляется актуальным исследование адсорбции и поведения этих соединений на поверхности электрода.

Использование традиционных экспериментальных методов электрохимии позволяет получить лишь ограниченный объем информации о процессах, происходящих в адсорбционном слое на границе раздела фаз металл — электролит. Получение качественно новой информации в области адсорбции органических соединений на электродах видится в применении комбинированных спектроскопических методов, среди которых особое положение в последнее время заняла спектроскопия усиленного поверхностью комбинационного рассеяния (УПКР) [2]. Химические приращения данного метода несколько сдерживает не вполне понятный механизм усиления комбинационного рассеяния адсорбатом, находящимся на поверхности металла. Предполагается, что наряду с электромагнитным механизмом усиления существует короткодействующий «химический» механизм, связанный с взаимодействием адсорбированной молекулы с поверхностью [3], в результате которого наблюдается резонансное комбинационное рассеяние (РКР) [4].

Обертоны и комбинационные полосы, являющиеся характерным признаком РКР, наблюдались и в спектре УПКР феназина, адсорбированного на поверхности серебряного электрода [5]. Однако интерпретация спектров и соответствующих им состояний адсорбата в работе [5] представляется односторонней, так как не учитывается возможность протекания редокс-процессов с участием феназина.

Так, известно, что в апротонной среде феназин способен электрохимически восстанавливаться в две одноэлектронные стадии с образованием соответственно анион-радикала и двухзарядного аниона феназина [6, 7]. В нейтральных водных, спиртовых и водно-спиртовых растворах феназин проявляет одну полярографическую волну, соответствующую двухэлект-

ронному восстановлению до 9,10-дигидрофеназина, в то время как в кислых водных растворах наблюдаются две одноэлектронные волны восстановления [8–10].

Целью данной работы явилось исследование адсорбции и редокс-превращений феназина в широкой области потенциала на медном электроде.

Экспериментальная часть

В работе использовали реактивы квалификации «х.ч.» или «ос.ч.». Феназин перекристаллизовывали из этанола. Растворы готовили на бидистиллированной воде.

Исследования проводили в трехэлектродной ячейке, управляемой потенциостатом П-5827 с подключенным самописцем ПДП4-002. В качестве рабочего электрода использовали платиновый диск площадью 0,1 см², вмонтированный в тефлоновый корпус на расстоянии 3–4 мм параллельно кварцевой стенке ячейки. Электродом сравнения служил насыщенный хлорсеребряный электрод, присоединенный через солевой мостик, заполненный 1 М раствором сульфата натрия. Значения потенциалов пересчитывали по отношению к н.в.э. Смену растворов в ячейке осуществляли в проточном режиме. Все растворы предварительно продували аргоном марки «ос.ч.».

Ячейка была вмонтирована в кюветное отделение спектрофотометра ДФС-24 таким образом, чтобы сфокусированный луч света падал на электрод под углом 60° к нормали поверхности. Применяли схему регистрации 90°. Для возбуждения спектра УПКР использовали гелий-неоновый лазер ЛГ-75-1 номинальной мощностью 25 мВт.

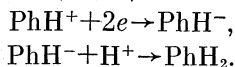
Перед каждым опытом рабочий электрод покрывали электролитически слоем меди толщиной 10 мкм из стандартного сернокислого электролита меднения. Затем электрод переносили в ячейку, содержащую деаэрированный раствор 0,1 М сульфата натрия, рН=9,5. Активацию электрода осуществляли путем десятикратной циклической развертки потенциала в указанном растворе в области от 0,50 до -0,40 В со скоростью развертки 67 мВ/с, после чего раствор подкисляли до рН=2,0 и производили выдержку при потенциале -0,2 В в течение 300 с для удаления поверхностных оксидных слоев. Далее устанавливали потенциал, близкий к стационарному в данном растворе, и ячейку промывали десятикратным объемом рабочего раствора.

Обсуждение результатов

На циклической потенциодинамической вольтамперограмме феназина в растворе 1 М сульфата натрия, подкисленном до рН=2, имеются два катодных пика со значениями $E_{pc(1)} = -0,105$ В и $E_{pc(2)} = -0,335$ В (рис. 1). На анодной ветви вольтамперограммы имеется анодный пик в области $E_{pa} \approx -0,2$ В, соответствующий II катодному пику (рис. 1). Ток II катодного пика прямопропорционален $v^{1/2}$ (v — скорость развертки потенциала), что свидетельствует о диффузионной природе соответствующего катодного процесса. При увеличении скорости v пик II сдвигается в область отрицательных значений E , а разность $E_{pa} - E_{pc(2)}$ увеличивается, что указывает на существенную необратимость данного редокс-процесса.

Характерно, что положение II пика зависит от кислотности раствора. Так, в области рН от 1,5 до 3,5 наблюдается прямолинейная зависимость потенциала полуволны ($E_{1/2(2)}$) от рН с наклоном $(dE_{1/2(2)}/d\text{pH}) = 0,053$ В, в то время как в области рН от 0,3 до 1,0 величина $E_{1/2(2)}$ не зависит от рН. Экстраполяция зависимости $E_{1/2(2)}$ от рН в указанных интервалах до точки пересечения приводит к значению $pK = 1,2$, что согласуется с известным значением (1,23), характерным для этого соединения [11, 12].

Приведенные данные позволяют предположить, что II пик соответствует двухэлектронному восстановлению феназина, контролируемому диффузией. При $\text{pH} < pK$ имеет место восстановление протонированной формы феназина (PhNH^+) с последующей протонизацией образовавшегося аниона PhN^- до 9,10-дигидрофеназина (PhH_2):



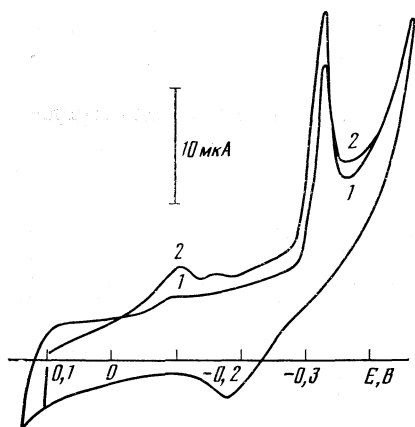


Рис. 1

Рис. 1. Циклическая вольтамперограмма феназина ($c=2 \cdot 10^{-5}$ М) в растворе 1 М сульфата натрия при $\text{pH}=2$ на медном электроде (1) и вольтамперограмма, полученная после выдержки электрода при $E=0,1$ В в течение 300 с (2); скорость развертки 33 мВ/с

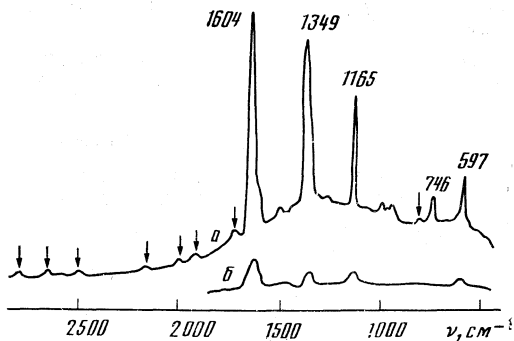


Рис. 2

Рис. 2. Спектр УИКР феназина ($c=2 \cdot 10^{-5}$ М), адсорбированного на медном электроде из раствора 1 М сульфата натрия при $\text{pH}=2$, при $E=0,1$ В (а) и спектр КР малорастворимой пленки, образующейся на медном электроде при стационарном потенциале в растворе 0,5 М сульфата натрия и 0,5 М серной кислоты при концентрации феназина $2 \cdot 10^{-3}$ М (б). Стрелками обозначены обертоны и комбинационные полосы, ширина щели 6 см^{-1}

Аналогичный механизм предложен для восстановления феназина в кислых растворах диметилсульфоксида и диметилформамида [8]. При $\text{pH} > \text{pK}$ происходит двухэлектронное восстановление с присоединением двух протонов:



В отличие от процесса, соответствующего II пику, природа I пика представляется более сложной. Данный пик четко проявляется лишь при выдержке электрода при положительных значениях E , предшествующей снятию вольтамперограмм (рис. 1). При увеличении продолжительности выдержки ток I пика существенно увеличивается. В растворе, содержащем 0,5 М сульфата натрия и 0,5 М серной кислоты ($\text{pH}=0,3$), в котором растворимость феназина достигает $2 \cdot 10^{-3}$ М, выдержка при $E=0,15$ В в течение 300 с вызывает увеличение I пика на несколько порядков по сравнению со II пиком. При этом на анодной ветви вольтамперограммы наблюдается соответствующий анодный пик при $E \approx 0,20$ В приблизительно равной интегральной величины. В растворе 1 М сульфата натрия при $\text{pH}=2$ ток I пика увеличивается пропорционально повышению скорости v . Полученные результаты позволяют предположить, что при потенциале, близком к стационарному значению, на поверхности медного электрода в растворе феназина формируется пленка поверхностного соединения, которое подвергается восстановлению при потенциале I катодного пика.

При потенциале 0,1 В в растворе при $\text{pH}=2$ наблюдается интенсивный спектр УИКР адсорбированного феназина (рис. 2). Наиболее интенсивные полосы соответствуют полносимметрическим колебаниям (табл. 1).

Интерпретация спектра УПКР феназина ($c=2 \cdot 10^{-5}$ М), адсорбированного на медном электроде при $E=0,1$ В из раствора 1 М сульфата натрия рН=2

v, см ⁻¹				УПКР (Ph/Cu)				Отнесение	Интерпретация [14, 16]
Ph _{ТВ} [13]	H ₂ Ph ²⁺ [14]	Ph/Ag [5]	H ₂ Ph ⁺ [15]	v (H ₂ O), см ⁻¹	I	v (D ₂ O), см ⁻¹	Δv, см ⁻¹		
416	—	409	404	403	24	402	-1	v ₁₁	δ(CCC)
612	610	606	599	597	31	589	-8	v ₁₀	δ(CCC), δ(CNC)
735	750	749	750	746	20	739	-7	v ₉	δ(CCC), δ(CNC)
1013	1010	1020	1024	1026	7	1020	-6	v ₈	v(CN), δ(CH)
1157	—	1167	1170	1165	62	1167	+2	v ₇	δ(CH)
1280	1310	1292	1284	1285	12	1283	-2	v ₆	v(CC), v(CN)
1403	—	1408	1349	1349	94	1349	0	v ₅	v(CC)
1479	—	1478	1505	1495	7	1495	0	v ₄	v(CC), v(CH)
1556	1604	1571	1610	1604	100	1602	-2	v ₃	v(CC)
525	516	—	530	528	3	521	-7	v ₂₉	δ(CCC)
1210	1210	1212	—	1227	5	—	—	v ₂₆	δ(CH)
1620	1591	1608	—	1591	10	1581	-10	v ₂₃	v(CC), v(ON)
992	—	—	—	1000	5	992	-8	v ₁₂ (?)	—

Таблица 2

Частоты обертонов и комбинационных полос в спектре УПК феназина ($c=2 \cdot 10^{-5}$ М), адсорбированного из раствора 1 М сульфата натрия, рН=2, при $E=0,1$ В

v, см ⁻¹		Отнесение	v, см ⁻¹		Отнесение
опыт	расчет		опыт	расчет	
805	805	2v ₁₁	2510	2514	v ₇ +v ₆
1743	1752	v ₁₁ +v ₆	2692	2698	2v ₆
1948	1946	v ₁₀ +v ₆	2768	2769	v ₇ +v ₃
2003	2007	v ₁₁ +v ₃	2950	2953	v ₆ +v ₃
2199	2201	v ₁₀ +v ₃	3209	3208	2v ₃

Деформационные колебания кольца v₁₁ и v₁₀ смещены в область более низких частот, а валентные колебания кольца v₄ и v₃ — в области более высоких частот. Аналогичный сдвиг наблюдается, как известно, при протонировании некоторых гетероциклических соединений [17, 18].

Сдвиг полос в низкочастотную область наблюдается также при использовании D₂O взамен воды в электролите (табл. 1). Известно, что деформационные колебания кольца акридина наиболее чувствительны к дейтерообмену у протонированного атома азота [17]. Поэтому можно заключить, что при потенциале, близком к стационарному (0,13 В) феназин адсорбирован на медном электроде в протонированной форме. Характерно, что при данном потенциале в спектре не наблюдается изменений при изменении кислотности раствора в области рН=0,3÷2,5. Данный результат является несколько неожиданным, так как при рН=2,5 в растворе протонированная форма феназина составляет лишь 5% от общего его количества.

Обращает внимание значительное снижение частоты валентного колебания кольца v₃ (табл. 1). Подобное изменение, как известно, характерно для продукта одноэлектронного восстановления протонированного феназина в подкисленном этаноле [15]. В целом направление смещения час-

тот соответствующих полос по сравнению с твердым феназином, а также абсолютные значения частот (табл. 1) наиболее близки к соответствующим значениям для продукта одноэлектронного восстановления протонированного феназина (H_2Ph^+).

В спектре УПКР (рис. 2) наблюдаются также достаточно интенсивные обертоны и комбинационные полосы, что является признаком РКР. При этом экспериментально определенные значения частот этих полос хорошо совпадают с рассчитанными (табл. 2). Однако феназин не имеет полосы оптического поглощения в области длины волны возбуждения спектра УПКР.

Препаративно приготовленный образец пленки, снятый с поверхности электрода, выдержанного длительное время при стационарном потенциале в растворе феназина, в спектре оптического поглощения наряду с основной полосой при 370 нм имеет менее интенсивные полосы при 470 и 660 нм, определяющие темно-зеленый цвет пленки. Очевидно, наличие полосы 660 нм в области длины волны возбуждающего света определяет возможность РКР. Кроме этого, спектр КР препаративно подготовленного образца пленки идентичен спектру УПКР в данной области потенциалов (рис. 2).

На основе полученных данных можно предположить что при потенциале, близком к стационарному, на поверхности медного электрода образуется малорастворимая пленка комплексного соединения меди с протонированным продуктом одноэлектронного восстановления феназина типа $[Cu(I)HPh]_2^+ \cdot SO_4^{2-}$. Подобный комплекс может образоваться в результате обменной редокс-реакции феназина с металлической медью. Альтернативной возможностью является хемосорбция протонированного феназина с частичным переносом отрицательного заряда с электрода на адсорбат.

Предположение об участии в комплексобразовании продукта одноэлектронного восстановления феназина подтверждается спектром, полученным при более положительных потенциалах в области окисления поверхностной пленки. При $pH=2$ сдвиг величины E электрода от 0,1 до 0,25 В (в области растворения меди) вызывает смещение частот колебаний ν_{10} от 597 до 615 cm^{-1} , ν_5 от 1349 до 1401 cm^{-1} и ν_3 от 1604 до 1560 cm^{-1} . В растворе со значением $pH=5,5$ аналогичный спектр наблюдается при $E=-0,2$ В, а при $pH=0,3$ подобного изменения не обнаружено вплоть до $E=0,25$ В. Спектр, полученный при значении E анодного окисления комплекса, соответствует окисленному протонированному феназину.

Существенное изменение спектра УПКР наблюдается при смещении величины E в область отрицательных значений (рис. 3). Особенно резкое изменение спектра проявляется в области $E_{pc(1)}$: появляются новые полосы, возрастает интенсивность некоторых полос и увеличивается их полуширина. Частоты колебаний, особенно в низкочастотной области, значительно смещены относительно соответствующих частот для твердого феназина. При дейтеробмене в растворе на основе D_2O при $E=-0,1$ В наблюдается смещение полос в низкочастотную область, что особенно четко проявляется в области деформационных колебаний (рис. 3). Это позволяет предположить, что I катодный пик соответствует восстановлению поверхностного комплекса с образованием адсорбированного протонированного продукта двухэлектронного восстановления феназина ($HPh_{адс}^-$). Наличие полос поглощения этого соединения в видимой обла-

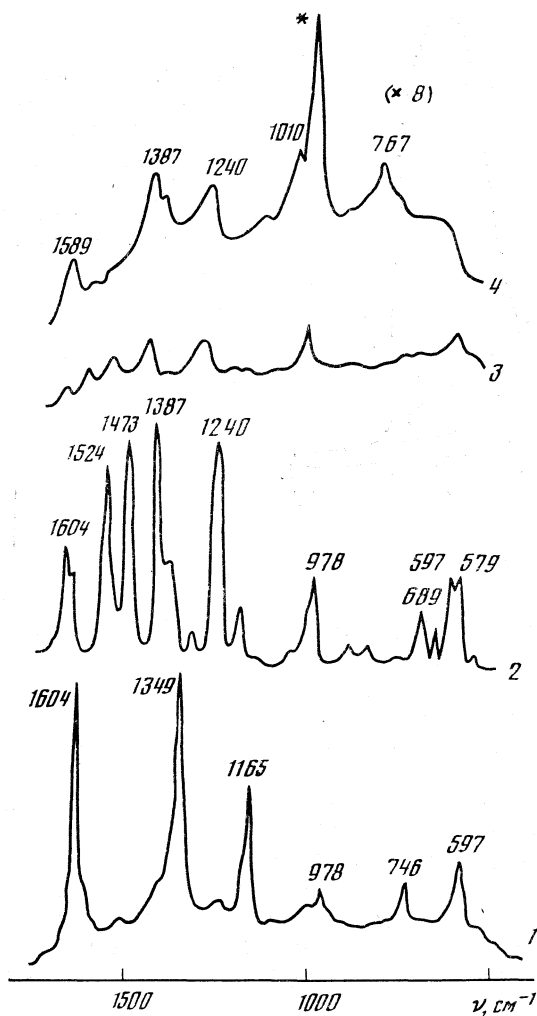


Рис. 3. Зависимость спектра УПКР феназина ($c=2 \cdot 10^{-5}$ М) на медном электроде от потенциала E (1—0,1; 2—-0,1; 3—-0,2; 4—-0,3 В) в растворе 1 М сульфата натрия при $\text{pH}=2$. Звездочкой отмечена полоса аниона SO_4^{2-} в растворе, ширина щели 6 см^{-1}

сти спектра [7] обуславливает возможность усиления спектра в связи с РКР, что подтверждается наблюдаемыми в спектре УПКР обертонами и комбинационными полосами. В более кислых растворах интенсивность спектра при $E=-0,1$ В снижается, вероятно, вследствие протонирования частицы $\text{HPh}_{\text{адс}}^-$.

При смещении потенциала в более отрицательную область интенсивность полос в спектре УПКР резко снижается (рис. 3), однако относительная интенсивность остается постоянной вплоть до потенциала II катодного пика. При $E < E_{\text{pc}(2)}$ появляется широкая полоса в области 767 см^{-1} , и значительно увеличивается интенсивность полосы 1010 см^{-1} . Дальнейшее смещение величины E вплоть до $-0,45$ В не оказывает за-

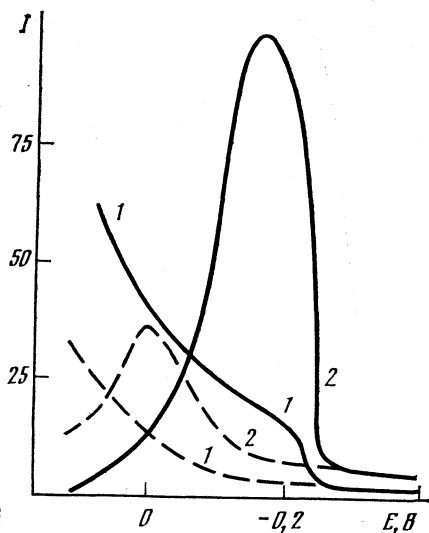


Рис. 4. Изменение относительной интенсивности I полос 1165 (1) и 1240 см^{-1} (2) при катодной (сплошная линия) и обратной анодной (пунктирная линия) развертке потенциала в спектре УПКР феназина ($c=2 \cdot 10^{-5}$ М), адсорбированного на медном электроде из раствора 1 М сульфата натрия, $\text{pH}=2$. Скорость развертки 0,67 мВ/с, ширина щели 20 см^{-1}

метного влияния на спектр УПКР. Изменение в спектре при $E_{\text{pc}(2)}$ позволяет отнести II катодный пик к двухэлектронному восстановлению феназина из раствора с образованием 9,10-дигидрофеназина (H_2Ph). Аналогичные изменения спектра наблюдаются при отрицательном потенциале во всей исследованной области pH (от 0,3 до 3,5). Уменьшение интенсивности спектра УПКР приблизительно в 40 раз при $E=-0,3$ В по сравнению с $E=-0,1$ В связано, вероятно, с десорбцией вещества при отрицательном значении E , а также с уменьшением вклада РКР в общее усиление, так как H_2Ph не поглощает в видимой области спектра.

При циклической развертке потенциала в области от 0,1 до $-0,4$ В наблюдается некоторая необратимость в изменении интенсивности линий спектра УПКР (рис. 4), однако качественные изменения обратимы. Обратимость также увеличивается при уменьшении скорости v при циклической развертке. Уменьшение интенсивности полос при повторной раз-

Таблица 3

Частоты колебаний в спектре УПКР феназина ($c=2 \cdot 10^{-5}$ М), адсорбированного на медном электроде из раствора 1 М сульфата натрия, $\text{pH}=2$, в воде и D_2O при $E=-0,1$ В

$\nu, \text{см}^{-1}$		$\nu, \text{см}^{-1}$	Интерпретация	$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$		$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$	Интерпретация
H_2O	D_2O			H_2O	D_2O		
348	346	-2	$\delta(\text{CCC}), \delta(\text{CNC})$	845	839	-6	$\delta(\text{CCC}), \delta(\text{CNC})$
400	398	-2	$\delta(\text{CCC}), \delta(\text{CNC})$	881	879	-2	-
479	479	0	$\delta(\text{CCC})$	978	-	-	-
506	490	-16	$\delta(\text{CCC}), \delta(\text{CNC})$	1031	1031	0	$\delta(\text{CCC})$
579	579	0	$\delta(\text{CCC})$	-	1077	-	-
597	588	-9	$\delta(\text{CCC}), \delta(\text{CNC})$	1118	1119	+1	$\nu(\text{CC})$
641	625	-16	$\delta(\text{CCC}), \delta(\text{CNC})$	1167	1167	0	$\delta(\text{CH})$
689	669	-20	$\delta(\text{CCC}), \delta(\text{CNC})$	1240	1226	-14	$\nu(\text{CC}), \nu(\text{CN})$
746	733	-13	$\delta(\text{CCC}), \delta(\text{CNC})$	-	1250	-	-

вёртке потенциала, вероятно, связано с уменьшением количества активных центров на поверхности электрода, ответственных за усиление [19, 20].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Гудавичюге Л. Ю., Валенгелис Л. Ю., Чейка А. А.* // Исследования в области осаждения металлов. Вильнюс, 1978. С. 33.
2. Гигантское комбинационное рассеяние/Под ред. Р. Ченга, Т. Фуртака. М.: Мир, 1984. 408 с.
3. *Billmann J., Kovacs G., Otto A.* // Surf. Sci. 1980. V. 92. № 1. P. 153.
4. *Marinyuk V. V., Lazorenko-Manevich R. M., Kalotyркин Ia. M.* // J. Electroanal. Chem. 1980. V. 110. № 1-3. P. 111.
5. *Takahashi M., Goto M., Ito M.* // Chem. Phys. Lett. 1985. V. 121. № 4-5. P. 458.
6. *Гордиенко Л. Л.* // Электрохимия. 1965. Т. 1. № 12. С. 1497.
7. *Sawyer D. T., Komac R. Y.* // Anal. Chem. 1972. V. 44. № 4. P. 715.
8. *Kaye R. C., Stonehill H. I.* // J. Chem. Soc. 1952. P. 3240.
9. *Розум Ю. С., Серебряный С. Б., Карабан Е. Ф. и др.* // Журн. общ. химии. 1964. Т. 34. № 8. С. 2599.
10. *Нечаева О. Н., Пушкарева З. В.* // Там же. 1958. Т. 28. № 10. С. 2693.
11. *Perkampus H.* // Z. Elektrochem. 1956. B. 60. S. 2693.
12. *Albert A., Goldacr R.* // J. Chem. Soc. 1948. P. 2240.
13. *Duknick T. J., Wait S. C.* // J. Molec. Spectrosc. 1972. V. 42. P. 211.
14. *Kihara H., Gondo Y.* // J. Raman Spectrosc. 1984. V. 16. № 6. P. 445.
15. *Hester R. E., Williams K. P. J.* // Ibid. 1982. V. 13. № 1. P. 91.
16. *Gravest R. J., White H. W.* // Spectrochimica Acta. 1987. V. 43A. № 1. P. 107.
17. *Brigodiot M., Lebas J. M.* // J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol. 1972. V. 69. P. 964.
18. *Cotton T. M., Vaura M.* // Chem. Phys. Lett. 1984. V. 106. № 6. P. 491.
19. *Furtak T. E.* // J. Electroanal. Chem. 1983. V. 150. № 1-2. P. 375.
20. *Няура Г. А., Малинаускас А. А.* // Исследования в области спектроскопии и квантовой электроники. Паланга, 1987. С. 68.

Академия наук ЛитССР
Институт химии и химической технологии
Вильнюс

Поступила в редакцию
9.XII.1987

УДК 543.544

О ВЛИЯНИИ ДЛИТЕЛЬНОСТИ ПРОЦЕССА ЭКСПОЗИЦИИ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО ПРОТОЧНОГО ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ

Андреев В. П., Казакова Л. Б., Рейфман Л. С.

Построена математическая модель процесса экспозиции в канале гидродинамического проточного фракционирования. Рассмотрен вопрос о влиянии параметров экспозиции на дисперсию пика, потери пробы в канале, ограниченном неидеальными мембранами.

В работах [1, 2] построена математическая модель гидродинамического проточного фракционирования (ПФ) в канале с частичным просачиванием пробы через мембрану. В частности, в [2] обсуждается вопрос о целесообразности использования режима экспозиции, при котором сразу после вбрасывания пробы в канал производится остановка продольного потока. Продольный поток включается лишь по истечении некоторого времени, в ходе которого распределение частиц в поперечном потоке становится близким к экспоненциальному. Применение указанного режима позволяет уменьшить ширину пика концентрации на выходе канала. В [2] считалось, что распределение концентрации по сечению канала имеет вид:

$$c = c_0 \exp(yv/D), \quad (1)$$

где D — коэффициент диффузии, v — скорость поперечного (вдоль оси y) потока. Очевидно, что при конечной длительности экспозиции будет достигаться распределение концентрации тем более близкое к (1), чем больше упомянутая длительность. Значительное увеличение продолжительности экспозиции, однако, нецелесообразно как вследствие удлинения процесса разделения, так и вследствие частичного просачивания пробы через мембрану в ходе экспозиции. Для того чтобы решить вопрос об оптимальной продолжительности экспозиции, в настоящей работе исследован процесс равновесного распределения концентрации в канале с частично проницаемыми мембранами и рассмотрены параметры, характеризующие качество разделения при различных временах экспозиции.

Распределение частиц в канале в процессе экспозиции будет описываться следующим уравнением и условиями:

$$\partial c_s / \partial t + v \partial c_s / \partial y = D (\partial^2 c_s / \partial x^2 + \partial^2 c_s / \partial y^2), \quad (2)$$

$$-D \frac{\partial c_s}{\partial y} (t, x, b) + v c_s (t, x, b) = \alpha v c_s (t, x, b), \quad (3)$$

$$-D \frac{\partial c_s}{\partial y} (t, x, -b) + v c_s (t, x, -b) = 0, \quad (4)$$

$$c_s(0, x, y) = c_0 h_1(x) h_2(y). \quad (5)$$

Процесс собственно проточного фракционирования описывается уравнением конвективной диффузии:

$$\begin{aligned} \partial c / \partial t + u_0(1 - y^2/b^2) \partial c / \partial x + v \partial c / \partial y = \\ = D(\partial^2 c / \partial x^2 + \partial^2 c / \partial y^2) \end{aligned} \quad (6)$$

с граничными условиями, совпадающими с (3), (4), и начальным условием, определяемым из решения задачи (2)–(5), т. е. распределением частиц в канале к моменту окончания экспозиции

$$c(0, x, y) = c_0(t_0, x, y). \quad (7)$$

Поскольку решение задачи (2)–(5) будет использовано для анализа процесса ПФ (6), (7), то целесообразно при обезразмеривании уравнений пользоваться едиными масштабами и ввести безразмерные переменные следующим образом:

$$\begin{aligned} \theta = c/c_0, \quad X = Dx/b^2 u_0, \quad Y = y/b, \quad U = u/u_0, \\ \text{Pe} = bv/D, \quad \text{Pe}_{\parallel} = bu_0/D, \quad \tau = Dt/b^2, \\ H_1(X) = h_1(x), \quad H_2(Y) = h_2(y). \end{aligned}$$

Тогда уравнения и условия приобретают вид:

$$\frac{\partial \theta_0}{\partial \tau} + \text{Pe} \frac{\partial \theta_0}{\partial Y} = \frac{1}{\text{Pe}_{\parallel}} \frac{\partial^2 \theta_0}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 \theta_0}{\partial Y^2}, \quad (8)$$

$$\frac{\partial \theta_0}{\partial Y}(\tau, X, 1) = (1 - \alpha) \text{Pe} \theta_0(\tau, X, 1), \quad (9)$$

$$\frac{\partial \theta_0}{\partial Y}(\tau, X - 1) = \text{Pe} \theta_0(\tau, X - 1), \quad (10)$$

$$\theta_0(0, X, Y) = H_1(X) H_2(Y), \quad (11)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} + (1 - Y^2) \frac{\partial \theta}{\partial X} + \text{Pe} \frac{\partial \theta}{\partial Y} = \frac{1}{\text{Pe}_{\parallel}^2} \frac{\partial^2 \theta}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial Y^2}, \quad (12)$$

$$\theta(0, X, Y) = \theta_0(\tau_0, X, Y). \quad (13)$$

Для решения задачи (8)–(11) проведем преобразование Фурье по координате X :

$$\bar{\theta} = \int_{-\infty}^{\infty} \theta(\tau, X, Y) \exp(-i v X) dX. \quad (14)$$

Решение $\bar{\theta}$ будем искать, учитывая малость α в виде

$$\bar{\theta} = \bar{\theta}_0 + \alpha \bar{\theta}_1 + \dots \quad (15)$$

Для нулевого приближения по α будем иметь

$$\frac{\partial \bar{\theta}_0}{\partial \tau} + \text{Pe} \frac{\partial \bar{\theta}_0}{\partial Y} + \frac{v^2}{\text{Pe}_{\parallel}^2} \bar{\theta}_0 - \frac{\partial^2 \bar{\theta}_0}{\partial Y^2} = 0, \quad (16)$$

$$\frac{\partial \bar{\theta}_0}{\partial Y}(\tau, 1) = \text{Pe} \bar{\theta}_0(\tau, 1), \quad (17)$$

$$\frac{\partial \bar{\theta}_0}{\partial Y}(\tau, -1) = \text{Pe} \bar{\theta}_0(\tau, -1), \quad (18)$$

$$\bar{\theta}_0(0, Y) = H_2(Y) \int_{-\infty}^{\infty} H_1(X) \exp(-ivX) dX. \quad (19)$$

Решение задачи (16)–(19), полученное по методу разделения переменных, имеет вид:

$$\bar{\theta}_0 = \frac{1}{2} \left[\int_{-\infty}^{\infty} H_1(X) \exp(-ivX) dX \int_{-1}^1 H_2(Y) dY \right] \exp(-v^2 \tau / \text{Pe}_{\parallel}^2) f_0(\tau, Y), \quad (20)$$

где

$$f_0(\tau, Y) = \sum_{n=0}^{\infty} A_n \Phi_n \exp(-\lambda_n^2 \tau),$$

$$\Phi_0 = \exp(\text{Pe} Y), \lambda_0 = 0,$$

$$\Phi_n = \exp(\text{Pe} Y/2) \left(\cos \frac{\pi n}{2} Y + G_n \sin \frac{\pi n}{2} Y \right), \quad n = 1, 2, 3, \dots,$$

$$\lambda_n^2 = \pi^2 n^2 / 4 + \text{Pe}^2 / 4,$$

$$G_n = \begin{cases} \text{Pe} / \pi n, & n - \text{четное}, \\ -\pi n / \text{Pe}, & n - \text{нечетное}, \end{cases}$$

$$A_n = 2 \int_{-1}^1 H_2(Y) \exp(-\text{Pe} Y) \Phi_n(Y) dY /$$

$$\left/ \left(\int_{-1}^1 H_2(Y) dY \int_{-1}^1 \Phi_n^2(Y) \exp(-\text{Pe} Y) dY \right) \right.,$$

$$A_0 = \text{Pe} / \text{shPe}.$$

Нетрудно видеть, что функция f_0 уже использовалась при анализе ПФ с помощью обобщенной дисперсионной теории [2, 3].

Для первого приближения по α будем иметь

$$\frac{\partial \bar{\theta}_1}{\partial \tau} + \text{Pe} \frac{\partial \bar{\theta}_1}{\partial Y} + \frac{v^2}{\text{Pe}_{\parallel}^2} - \frac{\partial^2 \bar{\theta}_1}{\partial Y^2} = 0, \quad (21)$$

$$\frac{\partial \bar{\theta}_1}{\partial Y}(\tau, 1) = \text{Pe} \bar{\theta}_1(\tau, 1) - \text{Pe} \bar{\theta}_0(\tau, 1), \quad (22)$$

$$\frac{\partial \bar{\theta}_1}{\partial Y}(\tau, -1) = \text{Pe} \bar{\theta}_1(\tau, -1), \quad (23)$$

$$\bar{\theta}_1(0, Y) = 0. \quad (24)$$

Полученная задача может быть сведена к уже решенной для функции f_0^1

[2]. В результате получим

$$\bar{\theta}_1 = \frac{1}{2} \left[\int_{-\infty}^{\infty} H_1(X) \exp(-ivX) dX \int_{-1}^1 H_2(Y) dY \right] \exp(-v^2\tau/Pe_{\parallel}^2) f_0^1(\tau, Y). \quad (25)$$

Проведя обратное преобразование Фурье, найдем

$$\begin{aligned} \theta_s(\tau_s, X, Y) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} (\bar{\theta}_0 + \alpha \bar{\theta}_1) \exp(ivX) dv = \frac{1}{4\pi} \int_{-1}^1 H_2(Y) dY \times \\ &\times [f_0(\tau_s, Y) + \alpha f_0^1(\tau_s, Y)] \int_{-1}^{\infty} dX' H_1(X') \int_{-\infty}^{\infty} dv \exp \times \\ &\times \left[iv(X-X') - \frac{v^2\tau}{Pe_{\parallel}^2} \right]. \end{aligned}$$

Таким образом:

$$\theta_s(\tau_s, X, Y) = \bar{H}_2(Y) \bar{H}_1(X), \quad (26)$$

где

$$\bar{H}_2(Y) = \frac{1}{2} [f_0(\tau_s, Y) + \alpha f_0^1(\tau_s, Y)] \int_{-1}^1 H_2(Y) dY, \quad (27)$$

$$\bar{H}_1(X) = \frac{Pe_{\parallel}}{2(\pi\tau_s)^{1/2}} \int_{-\infty}^{\infty} H_1(X') \exp \left[-\frac{(X-X')^2 Pe_{\parallel}^2}{4\tau_s} \right] dX'. \quad (28)$$

Если распределение концентрации перед началом экспозиции имеет вид $H_2(Y)=1$, $H_1(X)=\delta(X)$, то выражения (27), (28) упрощаются:

$$\bar{H}_2(Y) = f_0(\tau_s, Y) + \alpha f_0^1(\tau_s, Y), \quad (29)$$

$$\bar{H}_1(X) = \frac{Pe_{\parallel}}{(2\pi\tau_s)^{1/2}} \exp \left[-\frac{X^2 Pe_{\parallel}^2}{4\tau_s} \right]. \quad (30)$$

Представляется интересным сравнить распределение пробы по сечению канала к моменту окончания экспозиции, определяемое выражением (29), с идеальным экспоненциальным распределением, использованным в [2] и соответствующим, строго говоря, $\tau_s = \infty$ и $\alpha = 0$. На рис. 1 приведена зависимость функции H_2 от координаты Y при характерной для практики величине поперечного прижатия ($Pe=10$) и различных значениях времени экспозиции. Нетрудно видеть, что при наличии частичного просачивания ($\alpha=0,003$) увеличение времени экспозиции может привести к возрастанию отличий реального распределения концентрации $\bar{H}_2(Y)$ от идеального (кривые 2 и 3 — $\tau_s=0,2$ и $0,5$ соответственно). В данном случае ($Pe=10$) оптимальное время экспозиции при $0 \leq \alpha \leq 0,003$ соответствует $\tau_s=2/Pe$.

На рис. 2 показано, как зависит от поперечного числа Pe отличие распределения $\bar{H}_2(Y)$ от идеального вблизи стенки канала. Интересно, что при времени экспозиции $\tau_s=1/Pe$, рекомендованном в [4], отличие $\bar{H}_2(1)$ от $\bar{H}_2^{ид}$ (1) довольно значительно как с просачиванием ($\alpha=0,003$), так и без него ($\alpha=0$). Чтобы получить зависимость, описывающую потери про-

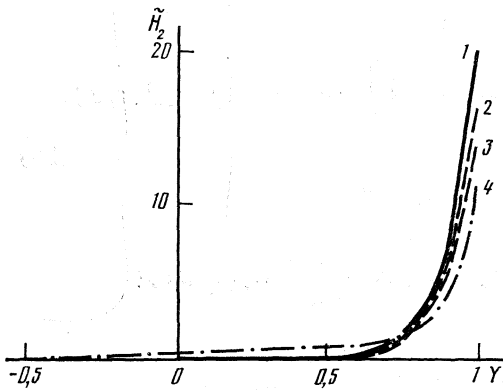


Рис. 1

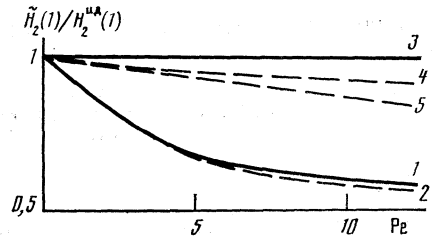


Рис. 2

Рис. 1. Распределение пробы поперек канала для различных значений времени экспозиции с учетом и без учета частичного просачивания пробы через мембрану, $Pe=10$, $Pe_{\parallel}=10^3$; 1 - $\tilde{H}_2^{ид}$ ($\alpha=0$; $\tau_0=\infty$), \tilde{H}_2 ($\alpha=0$; $\tau_0=0,2$; $3/Pe$; $5/Pe$); 2 - \tilde{H}_2 ($\alpha=0,003$; $\tau_0=0,2$; $3/Pe$); 3 - \tilde{H}_2 ($\alpha=0,003$; $\tau_0=5/Pe$); 4 - \tilde{H}_2 ($\alpha=0$; $\tau_0=1/Pe$); \tilde{H}_2 ($\alpha=0,003$; $\tau_0=1/Pe$)

Рис. 2. Сравнение реального распределения с идеальным распределением пробы у стенки канала в зависимости от числа Пекле с учетом и без учета частичного просачивания пробы через мембрану для различных значений времени экспозиции $\tau_0=1/Pe$ (1, 2), $3/Pe$ (3, 4) и $5/Pe$ (3, 5); $\alpha=0$ (1, 3) и $0,003$ (2, 4, 5)

бы за счет просачивания частиц через стенки канала в ходе экспозиции, проинтегрируем (26) по X и Y по всему каналу. Учитывая, что в соответствии с обобщенной дисперсионной теорией [1, 3] при любых τ ,

$$(32) \quad \int_{-1}^1 f_0(\tau, Y) dY = 2, \quad \text{а} \quad \int_{-1}^1 f_0^{-1}(\tau, Y) dY = F(\tau),$$

где $F(\tau)$ — функция, уже описанная в [1, 2]:

$$F(\tau) = -\tau \frac{\exp(Pe) Pe^2}{\text{sh } Pe} - Pe \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\Phi_n(1)}{\lambda_n^2} A_n [1 - \exp(-\lambda_n^2 \tau)], \quad (34)$$

получим

$$M(\tau_0) = M_0 \left[1 + \frac{\alpha}{2} F(\tau_0) \right], \quad (32)$$

где

$$M_0 = \int_0^1 H_2(Y) dY \int_{-\infty}^{\infty} H_1(X) dX.$$

Таким образом, потери пробы в процессе экспозиции описываются зависимостью того же вида, что и потери в ходе разделения. Подставляя распределение пробы к моменту окончания экспозиции в начальное условие (7), получаем в соответствии с [1, 2] выражение, описывающее усредненную по сечению канала концентрацию пробы в процессе проточного фрак-

ционирования:

$$\begin{aligned} \theta_m(\tau, X_1) = & \int_{-1}^1 H_2(Y) dY \frac{1 + \alpha F(\tau_0)/2}{4(\pi(\xi + \tau_0/\text{Pe}_{\parallel}^2))^{1/2}} \left\{ \left[1 + \frac{\alpha F(\tau)}{2} \right] \times \right. \\ & \times \int_{-\infty}^{\infty} H_1(X') \exp \left[-\frac{(X' - X_1)^2}{4(\xi + \tau_0/\text{Pe}_{\parallel}^2)} \right] dX' + \frac{\alpha F_1(\tau)}{4(\xi + \tau_0/\text{Pe}_{\parallel}^2)} \times \\ & \left. \times \int_{-\infty}^{\infty} H_1(X') (X' - X_1) \exp \left[-\frac{(X' - X_1)^2}{4(\xi + \tau_0/\text{Pe}_{\parallel}^2)} \right] dX' \right\}, \end{aligned} \quad (33)$$

где в соответствии с обобщенной дисперсионной теорией [2, 3]

$$X_1 = X + \int_0^{\tau} K_1(\gamma) d\gamma, \quad (34)$$

$$\xi = \int_0^{\tau} K_2(\gamma) d\gamma. \quad (35)$$

Функция $F_1(\tau)$ определена в [2].

Необходимо отметить, что дисперсионные коэффициенты $K_1(\gamma)$, $K_2(\gamma)$ вычисляются в соответствии с формулами работы [3], где в качестве начального распределения использовано выражение (26), описывающее концентрацию в канале к моменту окончания экспозиции. При $H_1(X) = \delta(X)$ и $H_2(Y) = 1$ выражение (33) существенно упрощается:

$$\begin{aligned} \theta_m(\tau, X_1) = & \frac{1 + \alpha F(\tau_0)/2}{2(\pi(\xi + \tau_0/\text{Pe}_{\parallel}^2))^{1/2}} \left[1 + \frac{\alpha F(\tau)}{2} - \right. \\ & \left. - \frac{\alpha F_1(\tau) X_1}{4(\xi + \tau_0/\text{Pe}_{\parallel}^2)} \exp \left[-\frac{X_1^2}{4(\xi + \tau_0/\text{Pe}_{\parallel}^2)} \right] \right]. \end{aligned} \quad (36)$$

Интегрируя распределение концентрации, определяемое выражением (33), по всему каналу, получаем зависимость массы пробы в канале от времени экспозиции и времени разделения:

$$M(\tau) = M_0 [1 + \alpha F(\tau_0)/2] [1 + \alpha F(\tau)/2]. \quad (37)$$

Необходимо подчеркнуть, что функции $F(\tau_0)$ и $F(\tau)$ отличаются не только значениями аргумента, поскольку входящие в выражение (31) коэффициенты A_n вычисляются в первом случае по функции $H_2(Y)$ — распределение концентрации до экспозиции, а во втором случае — по функции $\hat{H}_2(Y)$ — распределение концентрации после экспозиции, так что, строго говоря, было бы правильно записывать их в виде $F(\tau_0, H_2(Y))$ и $F(\tau, \hat{H}_2(Y))$.

На рис. 3 представлены зависимости дисперсии пика пробы и величины массы пробы (37) в канале от времени при значениях времени экспозиции $\tau_0 = 0; 0,2$ и $0,4$. Из сравнения зависимостей видно, что в рассмотренной ситуации выбор $\tau_0 = 0,4$ невыгоден, так как приводит к существенным увеличениям потерь пробы в канале без заметного уменьшения ширины пика. В то же время наличие экспозиции $\tau_0 = 0,2$ позволяет получить заметное уменьшение дисперсии пробы по сравнению со случаем $\tau_0 = 0$. Однако при

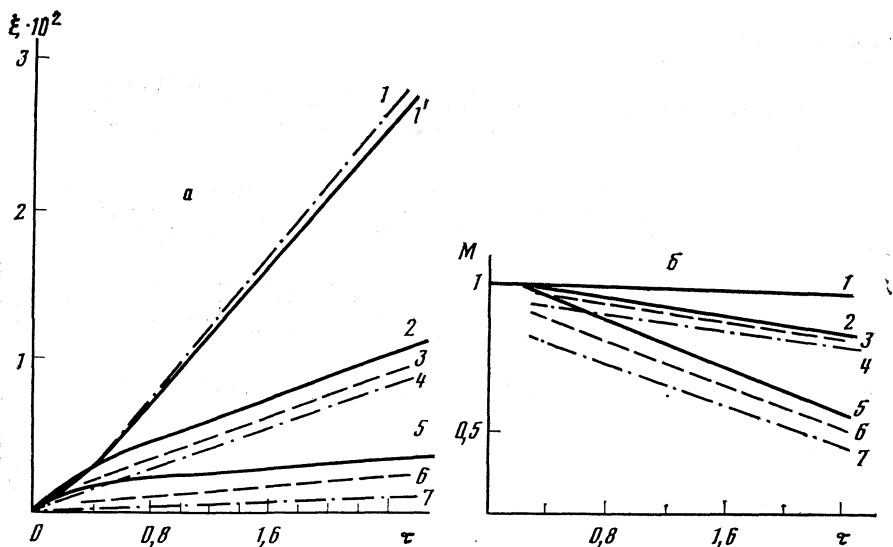


Рис. 3. Зависимости дисперсии ξ (а) и массы пробы M (б) от времени τ для различных значений времени экспозиции с учетом частичного просачивания пробы через мембрану, $Re_{\parallel}=10^3$, $\alpha=0,003$; $Re=2$ (1, 1'), 5 (2-4) и 8 (5-7); $\tau_0=0$ (1', 2, 5); 0,2 (1, 3, 6) и 0,4 (1, 4, 7)

небольшом значении числа Пекле ($Re=2$) случай $\tau_0=0$ оказывается более выигрышным, так как уменьшаются и дисперсия, и потери пробы вследствие меньшей длительности нахождения пробы в канале. Таким образом, полученные выражения (33), (37) позволяют проводить оптимизацию режима ПФ исходя из заданных требований к качеству разделения и допустимых потерь пробы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андреев В. П., Рейфман Л. С. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 11. С. 2887.
2. Андреев В. П., Казакова Л. Б., Рейфман Л. С. // Там же. 1987. Т. 61. № 11. С. 3029.
3. Krishnamurthy S., Subramanian R. S. // Separation Science and Technology. 1977. V. 12. № 4. P. 347.
4. Hoving M. E., Thompson G. H., Giddings J. C. // Anal. Chem. 1970. V. 42. № 2. P. 195.

Академия наук СССР
Институт аналитического приборостроения
Ленинград

Поступила в редакцию
20.XII.1987

УДК 541.182.6

ИЗУЧЕНИЕ СОСТОЯНИЯ И ДИФФУЗИОННОЙ ПОДВИЖНОСТИ ВОДЫ В ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАНАХ МК-40 МЕТОДОМ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Волков В. И., Салдадзе Г. К., Тагирова Р. И., Кротова Л. В., Хуцишвили В. Г., Шапетько Н. Н.

Методами ЯМР высокого разрешения, ЯМР-релаксации и модифицированного спинового эха с импульсным градиентом постоянного магнитного поля исследованы состояние и диффузионная подвижность воды в кислой форме сульфокатионитовой мембраны марки МК-40 и сульфокатионита КУ-2-8.

Показано, что вся вода в мембране распределена в фазе сульфокатионита, при высушивании мембраны до постоянной массы в мембране остаются две молекулы воды на одну сульфогруппу. Сульфогруппы полностью диссоциированы во всем диапазоне влажности, при этом образуются комплексы $H_2O_2^+$ с сильной водородной связью. Степень взаимодействия H^+ — SO_3^- -группа зависит от субмикроструктуры мембраны.

Установлен ограниченный характер самодиффузии воды в сульфокатионите КУ-2-8 в области малых влагосодержаний. Зависимости коэффициентов самодиффузии от влагосодержания носят в МК-40 и КУ-2-8 одинаковый характер, при этом диффузионная подвижность молекул воды в мембране больше, чем в исходном ионите.

Одна из ключевых задач современной электрохимической мембранной технологии — создание мембран с высокой селективностью и электропроводностью и оптимизация условий эксплуатации уже существующих материалов. Решение поставленной задачи возможно лишь на основе детального изучения состояния, подвижности воды и гидратированных ионов в мембранах, поскольку структура и динамика растворителя и гидратированных ионных комплексов в фазе мембраны в значительной мере определяют особенности ионного транспорта. Было показано, что основными факторами, обуславливающими селективный перенос ионов в перфторированных сульфокатионитовых мембранах являются структура гидратированных катионов и перескок молекул воды вблизи SO_3^- -групп на расстояние порядка размеров молекулы.

В свою очередь особенности гидратации ионов и специфика мелкомасштабных движений ионов и молекул предопределяются субмикроструктурой мембраны и прежде всего морфологией транспортных путей в масштабах от десятых долей до десятков нм [1–5]. Субмикроструктура формируется в процессе изготовления мембраны. Таким образом, установление корреляций структура мембраны — состояние и подвижность ионов и молекул воды представляет значительный интерес, поскольку, с одной стороны, возникает возможность более глубоко понять природу селективности мембран; с другой стороны, такие исследования открывают перспективы целенаправленного получения мембран.

Вопросы взаимосвязи состояния и подвижности гидратированных ионов молекул воды и структуры полимерной матрицы особенно сложны в случае гетерогенных ионообменных мембран. Эти мембраны представляют собой

композиционный материал, состоящий из связующего, как правило, кристаллического полимера и наполнителя — аморфного полимера, содержащего ионогенные группы. Их структура представляет собой многофазную систему, образуемую частицами гидрофильного полимера, распределенного в кристаллическом связующем, пустотами между отдельными агломератами и армирующей полимерной сеткой [6].

Электрохимические свойства гетерогенных ионообменных мембран весьма заметно отличаются от свойств исходного ионита. Отличия в параметрах электропереноса (удельная электропроводность, числа переноса) коррелируют со структурными отличиями ионообменной фазы мембраны от ионита, входящего в ее состав. Так, например, для смолы характерна более высокая проводимость по сравнению с соответствующей солевой формой мембраны [7].

Возникает вопрос, имеют ли эти отличия макроскопическую природу или существуют более глубокие причины, связанные с тем, что величина взаимодействия катион — сульфогруппа и элементарная подвижность гидратированных ионов и молекул воды различны в исходном ионите и в ионообменной фазе мембраны?

Детальная информация о состоянии гидратированных катионов и диффузионной подвижности воды в ионитах и ионообменных мембранах может быть получена из данных по ядерному магнитному резонансу [1—5, 8, 9]. В частности, метод ЯМР высокого разрешения позволяет установить состав гидратного ионного комплекса и характер взаимодействия катион — SO_3^- -группа. Метод стимулированного спинового эха с импульсным градиентом магнитного поля дает возможность изучать процессы самодиффузии воды в различных пространственных масштабах [3, 4].

Цель данной работы заключалась в изучении особенностей состояния и диффузионной подвижности воды в гетерогенных сульфокатионитовых мембранах МК-40, а также в сульфокатионите КУ-2-8, являющемся основой мембраны МК-40, методами ЯМР высокого разрешения на ядрах ^1H воды, ЯМР-релаксации и стимулированного спинового эха с импульсным градиентом постоянного магнитного поля.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР высокого разрешения регистрировались на спектрометре ЯМР «Тесла» на частоте 100 МГц. Химические сдвиги протонов воды измеряли относительно остаточных протонов в тяжелой воде D_2O . Для стабилизации постоянного магнитного поля использовали сигналы от ядер дейтерия тяжелой воды, которая заливалась между стенками ампулы-вставки с исследуемым образцом и калиброванной ампулой с внешним диаметром, равным 5 мм. Образцы исследуемой мембраны измельчались до размеров 1 мм^2 (размеры, начиная с которых форма спектра ЯМР не менялась) и доводили до максимальной влажности посредством выдерживания мембран в эксикаторе над парами воды до постоянной массы мембран. Заданная влажность устанавливалась путем высушивания образца в сушильном шкафу. Затем образцы мембран помещались в запаянные стеклянные ампулы-вставки и заливались четыреххлористым углеродом. Времена протонной спин-решеточной (T_1) релаксации измерялись на импульсном релаксометре «SXP-4-100» фирмы «Брукер» с помощью импульсных последовательностей $\pi - \tau - \pi/2$. Частота ЯМР составляла 90 МГц. Измерения коэффициентов самодиффузии воды проводили на лабораторном спектрометре по методике [10].

Обсуждение результатов

На рис. 1 представлены зависимости от влагосодержания химических сдвигов протонов относительно протонов в чистой воде в мембране типа МК-40, находящейся в кислой форме. Как видно из рис. 1, эта зависимость может быть аппроксимирована прямой в координатах $\delta - 1/(2n+5)$, где n — среднее число молекул воды, приходящееся на SO_3^- -группу, найденное гравиметрическим методом; δ — наблюдаемое значение химического сдвига. Это обстоятельство указывает на то, что, как и в случае кислой формы катионита КУ-2-8, на основе которого получена мембрана, зависимость наблюдаемого химического сдвига от влагосодержания может быть представлена в виде:

$$\delta = \delta_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{2h+1}{2(n+h)+1} (\delta_k - \delta_{\text{H}_2\text{O}}), \quad (1)$$

где h — число гидратации противоиона H^+ ; $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ — химический сдвиг чистой воды (равный 5 м.д. относительно ТМС),

$$\delta_k = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^k N_i \delta_i, \quad (2)$$

δ_i — химический сдвиг протонов частицы $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ в i -м участке мембраны, k — число таких участков в единице объема, N_i — число молекул воды в i -м участке, $N = nQ$, Q — обменная емкость мембраны (число SO_3^- -групп в единице объема).

Как и в случае катионита КУ-2-8, $h=2$ [8], т. е. во всем исследуемом диапазоне влажностей сульфогруппа диссоциирована и противоион H^+ находится в виде частицы H_5O_2^+ . Таким образом, картина гидратации ионов H^+ в МК-40 и КУ-2-8 полностью аналогична с тем лишь различием, что величины δ_k для мембраны и ионита отличаются (14,2 и 12,6 м.д. в мембране и ионите соответственно). Наличие зависимости (1) указывает на то, что вода в мембране в основном сосредоточена в фазе сульфокатионита. Большее значение δ_k в мембране по сравнению с ионитом, очевидно, обусловлено тем обстоятельством, что в мембране периферийные протоны комплекса H_5O_2^+ образуют более слабые водородные связи с молекулами, сольватирующими эту частицу.

Обсудим возможную причину изменения взаимодействия противоион $\text{H}^+ - \text{SO}_3^-$ -группа в мембране по сравнению с исходным ионитом. Как было показано в случае перфторированных сульфокатионитовых мембран [1], степень взаимодействия ион — функциональная группа зависит от субмикроструктуры мембраны. Исходя из данных по эталонной порометрии [11], катионообменная фаза мембраны имеет субмикроструктуру, отличную от субмикроструктуры исходного ионита КУ-2-8. В этом случае частицы H_5O_2^+ в мембране и в ионите характеризуются различными наборами δ_i , N_i , что в соответствии с (2) приведет к отличию величин δ_k .

Таким образом, данные по ПМР высокого разрешения протонов воды в МК-40 и КУ-2-8, с учетом результатов работы [8] позволяют сделать следующие выводы: процесс гидратации противоиона H^+ в МК-40 и КУ-2-8 происходит одинаковым образом. Ионогенные группы SO_3H полностью диссоциированы. В системе образуется частица H_5O_2^+ с сильной водородной связью, и по этой причине удаление последних двух молекул воды из мембраны затруднено. Молекулы воды в мембране в основном распределены

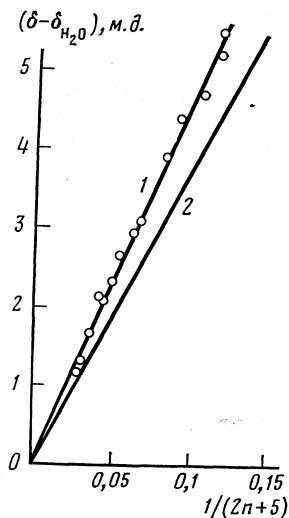


Рис. 1

Рис. 1. Зависимости от влагосодержания n химических сдвигов протонов в кислых формах мембраны МК-40 (1) и катионита КУ-2-8 (2 — данные работы [8]); n — среднее число молекул воды, приходящееся на SO_3^- -группу

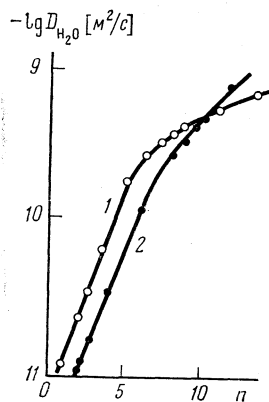


Рис. 2

Рис. 2. Зависимости коэффициентов самодиффузии воды $D_{\text{H}_2\text{O}}$ в мембране МК-40 (1) и в КУ-2-8 (2) от влагосодержания n

в фазе сульфокатионита. Процесс получения мембран сопровождается изменением субмикроструктуры ионообменной фазы по сравнению с исходным гранулированным ионитом, что приводит к ослаблению водородных связей периферийных протонов частицы H_2O^+ с сольватирующими эту частицу молекулами, и в частности с SO_3^- -группами.

В работах [2, 4] показано, что перенос молекул воды в сульфокатионитовых перфторированных мембранах существующим образом обусловлен структурой гидратных ионных комплексов, которая определяет энтропийный вклад в перенос. Поэтому представлялось интересным сопоставить в КУ-2-8 и МК-40 данные по ЯМР высокого разрешения с результатами исследования трансляционной подвижности молекул воды. На рис. 2 приведены зависимости коэффициентов самодиффузии воды от влагосодержания в КУ-2-8 и МК-40, полученные методом спинового эха с импульсным градиентом постоянного магнитного поля. Видно, что кривые для мембран и катионита в области $n < 6$ проходят «параллельно» друг другу и коэффициенты диффузии для мембран больше, чем для катионита. В области $n > 6$ зависимость менее резкая и при больших значениях n коэффициенты диффузии воды в ионите и мембране проявляют тенденцию к совпадению.

Похожий характер зависимости $D_{\text{H}_2\text{O}}(n)$ свидетельствует о том, что механизм переноса воды в мембране и в ионите одинаков; следовательно, диффузия воды в мембране осуществляется по фазе ионита и армирующая основа не содержит путей для переноса вода. Отличие в абсолютных значениях $D_{\text{H}_2\text{O}}$ может быть связано с тем, что структура мембран и ионитов, на основе которых они изготовлены, различна. Этот факт также находит-

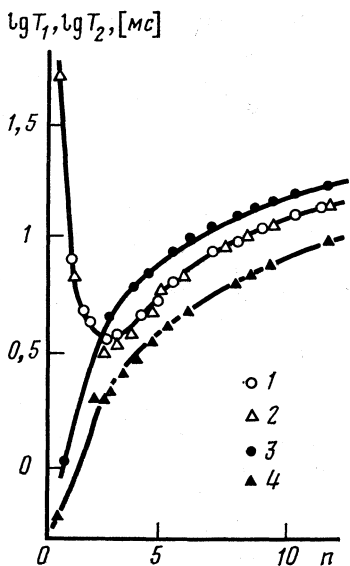


Рис. 3

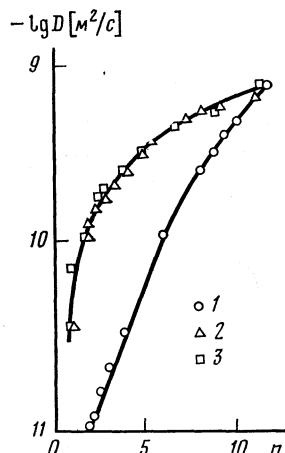


Рис. 4

Рис. 3. Зависимости от влагосодержания времен спин-решеточной релаксации T_1 (1, 2), измеренных с помощью импульсной последовательности π - τ - $\pi/2$, и времени спин-спиновой релаксации T_2 (1, 4), рассчитанного из ширины ($\Delta\nu$) линии ЯМР $T_2=1/\pi\Delta\nu$ в H^+ -форме катионита КУ-2-8; 2, 4 — образцы набухали в H_2O , 1, 3 — в D_2O ; данные получены по остаточным протонам

Рис. 4. Зависимости от влагосодержания коэффициентов самодиффузии D_{H_2O} (1), измеренных методом спинового эха с импульсным градиентом магнитного поля, и D_p , рассчитанных из данных по ЯМР-релаксации (2, 3) в H^+ -форме катионита КУ-2-8; 1, 2 — образцы набухали в H_2O , 3 — в D_2O ; данные получены по остаточным протонам

ся в согласии с данными по ЯМР высокого разрешения, из которых следует, что водородная связь молекул воды с полимерной матрицей в мембране слабее, чем в ионите.

С целью изучения элементарной подвижности молекул воды и протонов H^+ в ионитах КУ-2-8 исследованы процессы протонной магнитной релаксации. На рис. 3 представлены зависимости времен продольной T_1 и поперечной T_2 магнитной релаксации от влагосодержания n . Кривые T_1 и T_2 аналогичны соответствующим кривым в перфторированных сульфокатионитовых ионообменных мембранах, поэтому для интерпретации данных по магнитной релаксации воспользуемся результатами работы [2]. Важно отметить, что величина T_1 в точке минимума ($T_{1\text{ мин}}$) составляет 3 мс, что на порядок меньше времени $T_{1\text{ мин}}$, рассчитанного в предположении чисто диполь-дипольных магнитных взаимодействий между протонами воды (с учетом того, что резонансная частота протонов ν в этих экспериментах равнялась 90 МГц). Отсюда однозначно следует, что протонная магнитная релаксация обусловлена магнитным диполь-дипольным взаимодействием протонов с парамагнитными центрами в КУ-2-8. В этом случае, как указывалось в [2], для расчета времени корреляции молекулярных движений можно использовать следующее соотношение:

$$1/T_1 = A\tau_c / (1 + \omega^2\tau_c^2), \quad (3)$$

где $\omega = 2\pi\nu$; A — параметр, характеризующий величину магнитного электронно-ядерного диполь-дипольного взаимодействия.

Полученные таким образом времена корреляции τ_c использовались для расчета коэффициентов самодиффузии воды с помощью известного соотношения

$$D_p = d^2 / 6\tau_c. \quad (4)$$

В качестве длины элементарного скачка d был взят диаметр молекулы воды ($\approx 0,3$ нм). Зависимость величины D_p от влагосодержания представлена на рис. 4. Как видно из рис. 4, значения коэффициентов диффузии D_{H_2O} , измеренных методом спинового эха с импульсным градиентом постоянного магнитного поля, совпадают с расчетными значениями D_p при максимальном влагосодержании. При $n < n_{\text{макс}}$ величина $D_p \gg D_{H_2O}$.

Рассмотрим возможные причины этого отличия.

1. Перенос воды через мембрану в каждом из ее участков может быть охарактеризован одним и тем же коэффициентом самодиффузии D_{H_2O} , но при этом движение протонов (молекулы воды и противоионы H^+) носит сложный характер. В частности, как указывалось в [2], в мембранах в кислой форме, кроме диффузионных перемещений молекул воды, эффективным механизмом переноса протонов является протонный обмен. Обращает на себя внимание тот факт, что резкое уменьшение величины D_p наблюдается при $n \approx 1$. Это соответствует ситуации, когда реакция протонно-го обмена затруднена.

2. Другая причина того, что $D_p > D_{H_2O}$, может быть связана с неоднородностью структуры мембраны МК-40 и с реализацией вследствие этого ограниченной диффузии. В данном случае массоперенос лимитируется прохождением молекул воды в «узких» участках протекательных путей, в то время как основной вклад в магнитную релаксацию протонов дает движение молекул воды (с временем корреляции τ_c) в более обводненных участках транспортных каналов, имеющих большие геометрические размеры. Такое предположение согласуется с данными по изучению температурной зависимости спектров ЯМР воды в КУ-2-8 и мембране МК-40 [12, 13], согласно которым вода в этих системах распределена неоднородно. Часть молекул воды (до 70%) находится в порах большого размера (характерные размеры пор порядка мкм) [11, 12], а остальная вода сосредоточена в более мелких порах, которые и являются узкими местами, ограничивающими диффузионный перенос. Кондиционирование мембран может существенно изменять соотношение мелких и крупных пор [6], а следовательно, и характер распределения воды в материале мембраны.

На основании полученных данных можно сделать следующий вывод: посредством регулирования микроструктуры гетерогенной мембраны на стадии ее изготовления из разнородных компонентов или кондиционирования можно изменять состояние гидратированных ионов и молекулы воды, что приводит к изменению их коэффициентов переноса, а следовательно, и электрохимических свойств мембран. Таким образом, открываются перспективы целенаправленного изменения условий селективного переноса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волков В. И., Нестеров И. А., Тимашев С. Ф. и др. // Тез. докл. I Респ. конф. «Мембраны и мембранная технология». Киев, 1987. Т. 1. С. 5–7.
2. Волков В. И., Нестеров И. А., Чичагов А. В. и др. // Хим. физика. 1985. Т. 4. № 5. С. 644.
3. Волков В. И., Нестеров И. А., Сундуков В. И. и др. // Тез. IV Всесоюз. конф. по мембранам и мембранным методам разделения смесей. М., 1987. С. 42–45.

4. Волков В. И., Нестеров И. А., Тимашев С. Ф. и др. Черкассы.: 1987. 28 с.— Деп. в ОНИИТЭХИМ, № 1058-хп-87.
5. Нестеров И. А., Волков В. И., Пузов К. К. и др. Черкассы.: 1987. 28 с.— Деп. в ОНИИТЭХИМ, № 1059-хп-87.
6. Салдадзе Г. К. Ион-селективные мембраны и электромембранные процессы. М.: НИИТЭХИМ, 1986. С. 18—24.
7. Гребенюк В. Д., Певницкая М. В., Гнусин Н. П. // Журн. прикл. химии. 1969. Т. 42. № 3. С. 578.
8. Хуцишвили В. Г., Богачев Ю. С., Волков В. И. и др. // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 10. С. 2524.
9. Быстров Г. С., Григорьева Г. А., Николаев Н. И. // Успехи химии. 1976. Т. 45. № 9. С. 1621.
10. Маклаков А. И., Скирда В. Д., Фаткуллин Н. Ф. // Самодиффузия в растворах и расплавах полимеров. Казань: КГУ, 1987. С. 224.
11. Кононенко Н. А., Березина Н. П., Вольфович Ю. М. и др. // Журн. прикл. химии. 1985. Т. 58. № 10. С. 2199.
12. Манк В. В., Гребенюк В. Д., Зубенко И. Ф. // Теорет. и эксперим. химия. 1973. Т. 9. С. 563.
13. Манк В. В., Гребенюк В. Д., Куриленко О. Д. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 203. № 5. С. 1115.

Научно-исследовательский физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила в редакцию
29.II.1988

УДК 544.183.546.57.21

**РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ РАЗЛИЧНЫХ ФОРМ
КИСЛОРОДА, СОРБИРОВАННОГО СЕРЕБРОМ***Ретамосо Рохас М., Павлова Л. Ф.,
Ягодковский В. Д.*

Методами термодесорбции и водородного титрования при 370–470 К установлено существование двух форм (I и II) кислорода, адсорбированного на поверхности серебра, в приповерхностном объеме которого содержится растворенный кислород. Форма I соответствует поверхностному оксиду типа Ag_2O , образуемому только при адсорбции газообразного кислорода; форма II – кислороду, образовавшемуся за счет выхода на поверхность растворенного кислорода через определенные центры, число которых растет при температурах начала поверхностной подвижности атомов серебра 340–470 К. Форма II – локализована и не переходит на центры адсорбции формы I ниже 720 К. Формы I и II реагируют с водородом и совместно участвуют в ассоциативной десорбции при 450–650 К.

Серебро является наиболее селективным катализатором реакции окисления этилена в окись этилена. Многочисленные работы посвящены исследованию процессов взаимодействия серебра с кислородом [1]. В этих работах предполагается существование целого ряда адсорбированных форм кислорода и кислорода, растворенного в приповерхностном слое металла. Вследствие растворимости кислорода в серебре практически невозможно полностью освободить серебро от сорбированного кислорода [2]. В большинстве работ было обнаружено две формы кислорода, адсорбированного на серебре, наличие которых подтверждено различными методами [3, 4].

В настоящей работе для выявления различных форм сорбированного серебром кислорода и оценки их реакционной способности использовались методы термодесорбции и водородного титрования поверхностного кислорода.

Экспериментальная часть

Использовали 1,5 г порошка серебра, полученного восстановлением оксида серебра, осажденного щелочью из раствора азотнокислого серебра. Восстановление оксида серебра начиналось с прокаливании до 670 К и заканчивалось восстановлением водородом при 520 К в течение одного часа. Спектры РФЭС этих образцов свидетельствуют о том, что никаких примесей кроме следов углерода и сорбированного кислорода эти образцы серебра не содержат¹.

Сорбция кислорода образцами осуществлялась из потока очищенного кислорода при температурах 470 и 520 К в течение 30 мин с последующим охлаждением в потоке кислорода до комнатной температуры. Термодесорбция кислорода изучалась в потоке гелия 20 мл/мин со скоростью подъема температуры 30 К/мин с детектором до теплопроводности. Водородное титрование осуществлялось импульсами 155 мкл водорода, очищенного диффузией через Pd-мембрану. Поток гелия с продуктами реакции из реактора подавался в хроматографическую колонку, заполненную пор-

¹ Спектры РФЭС были получены Н. С. Телегиной, которой авторы приносят благодарность.

паком S для разделения водорода и воды. Анализ проводился с детектором по теплопроводности. Количество прореагировавшего и удаленного с поверхности образца кислорода определялось по хроматографическому пику воды. Доверительный интервал при определении воды составляет $\pm 0,003$ мкмоль.

Обсуждение результатов

Термодесорбционные опыты с окисленным порошком серебра давали по одному пику с температурой максимума ~ 550 К (рис. 1). Растворенный в приповерхностном слое кислород заметно десорбировался, начиная с 720 К [4]. Количество десорбирующегося кислорода в термодесорбционных опытах зависит от времени и температуры обработки образца. Максимальные площади термодесорбционных пиков (максимальные заполнения поверхности) получались при обработке образцов кислородом при температурах 470 К и выше в течение не менее чем 15 мин. На рис. 1 представлены результаты двух таких опытов: кривая 1 получена при максимальном заполнении, а кривая 2 — при частичном заполнении поверхности кислородом. Такая независимость положения максимума скорости десорбции от заполнения характерна для десорбции по первому кинетическому порядку с однородной поверхности. Расчеты энергии активации по уравнению Поляни — Вигнера для первого и второго порядков десорбции подтвердили, что процесс десорбции протекает по первому порядку. Энергия активации десорбции составляет $75,5 \pm 2,4$ кДж/моль. Повторные термодесорбционные опыты после охлаждения образца не обнаруживали десорбции, что свидетельствует о том, что растворенный в приповерхностном слое кислород не переходит на адсорбционные центры, участвующие в термодесорбции.

На рис. 2 представлена типичная зависимость количества образующейся воды при прохождении импульса водорода через реактор с образцом, предварительно обработанным кислородом, от числа таких импульсов. Видно резкое падение количества образующейся воды в первых импульсах, а затем устанавливается постоянное ее количество после каждого импульса водорода. Так, для образца серебра, предварительно обработанного кислородом, такое постоянство достигалось, начиная с 17 импульса при 370 К и с 5 импульса при 470 К. Последующее титрование образца, предварительно обработанного водородом в предыдущей серии опытов или предварительно обработанного в кислороде, а затем нагретого в термодесорбционном опыте, дает только воспроизводимые от импульса к импульсу количества воды.

Изменение количества воды при титровании обработанного в кислороде образца связано с уменьшением покрытия поверхности адсорбированным (форма I) кислородом по мере его взаимодействия с водородом, а воспроизводимые количества воды получаются за счет растворенного кислорода, поступающего на поверхность из приповерхностного слоя (поверхностная форма II). Вследствие жестких условий кислородной обработки количество растворенного кислорода могло быть велико, что приводит к

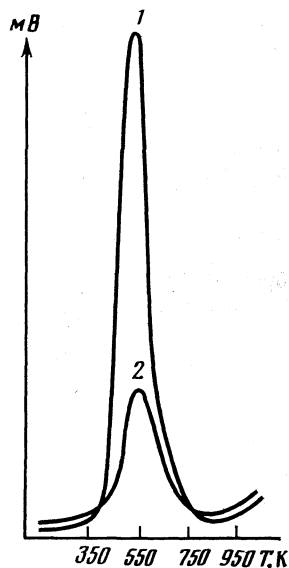


Рис. 1. Две термодесорбционные кривые после 30 мин (1) и после 5 мин (2) обработки кислородом Ag при 470 К

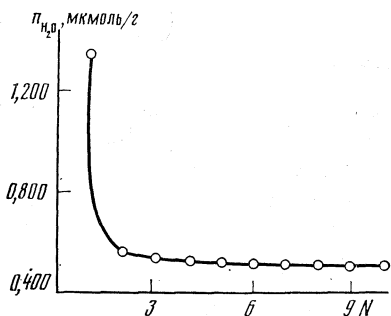


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость количества воды, образующейся при 470°С за счет реакции газообразного водорода с сорбированным кислородом, от количества импульсов водорода N

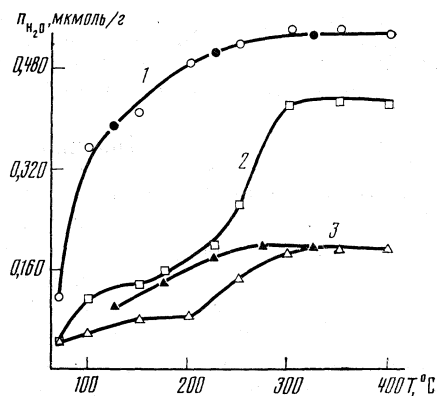


Рис. 3

Рис. 3. Температурная зависимость количеств воды, образующейся при взаимодействии газообразного водорода с поверхностной формой II кислорода на исходном образце серебра (1); на образце, полученном из оксида серебра восстановлением этиленом (2) и на образце, обработанном окисью этилена (3). Зачерненные точки — результаты опытов при ступенчатом понижении температуры

воспроизводимым результатам по водородному титрованию этой формы (II) хемосорбированного кислорода даже в нескольких сериях опытов без дополнительной обработки в кислороде. Эти результаты согласуются с данными работы [5], в которой было обнаружено высокое содержание растворенного кислорода в гранулярных пленках серебра.

Для определения количества реакционноспособного адсорбированного кислорода в форме I рассчитывалась сумма количеств воды, полученных в первых импульсах, и из них вычиталось количество воды, получаемой за счет растворенного кислорода. В таблице сопоставлены количества рассчитанного таким образом адсорбированного кислорода (форма I), определенного при различных температурах титрования (T_T), с количеством кислорода, десорбирующимся с того же образца в термодесорбционных опытах сразу после титрования или в термодесорбционном опыте без предварительного титрования водородом. Количественные сравнения проводились только для одного и того же образца и в одной серии опытов, поскольку температурный интервал наших опытов выше температур начала подвижности атомов серебра, это приводило к постепенному спеканию образцов, что следует и из данных таблицы (N — число импульсов H_2).

Из таблицы следует, что при прохождении импульса водорода, содержащего более чем четырехкратный избыток водорода, по сравнению с реакционноспособным поверхностным кислородом, происходит только частичное гидрирование формы I в первом импульсе при 450 К. Из данных таблицы также следует, что титрование при 470 К дает несколько меньшее количество формы I кислорода, чем при 450 К, что, вероятно, связано с начинающейся при 470 К десорбцией поверхностного кислорода. Количество десорбирующегося в термодесорбционном опыте кислорода в два раза больше, чем количество формы I кислорода, определенное титрованием. С другой стороны, после полного удаления формы I кислорода тер-

**Сопоставление количеств (мкмоль/г) поверхностного кислорода (I, II),
участвующего в реакции с водородом и десорбирующегося
в термодесорбционном опыте (III)**

Опыт	T_t, K	N	Форма I	Форма II	III
1	470	5	0,49	0,35	—
2	470	5	0,55	0,37	—
3	450	10	0,68	0,30	0
4	450	1	0,52	—	0,38
5	—	—	—	—	1,19
6	450	10	0,50	0,23	—
7	—	—	—	—	0,96
8	450	10	0,47	0,20	—

модесорбция не наблюдается. Эти факты, также как и первый кинетический порядок процесса термодесорбции, позволяют утверждать, что в акте ассоциативной десорбции кислорода участвуют атом кислорода формы I, обладающий при температурах выше 470 K поверхностной подвижностью, и локализованный на центре выхода из объема серебра атом кислорода формы II.

Для одного из образцов после водородного титрования была определена удельная поверхность по адсорбции криптона методом БЭТ, которая составила $0,14 \text{ м}^2/\text{г}$ для площадки молекулы криптона $18,5 \text{ \AA}^2$ [6]. Концентрация атомов серебра в поверхностном слое была принята равной $1,15 \cdot 10^{19}$ атомов/ м^2 [7]. Количество кислорода в форме I, определенное титрованием, составило $0,64$ мкмоль/г. Это приводит к соотношению O:Ag, близкому к 0,5, т. е. соответствует поверхностному оксиду типа Ag_2O .

Реакция водорода с растворенным кислородом изучалась более подробно после удаления поверхностного кислорода в форме I. Эти опыты показали, что количество воды, образующейся при прохождении импульса водорода, не зависит от объема импульса при его увеличении от 32 до 280 мкл. В специальных опытах варьировали время насыщения поверхности Ag атомами кислорода, поступающими из приповерхностного слоя. Результаты этих опытов показывают, что в условиях опытов 8—12 мин (время хроматографического анализа) успевают заполняться все центры, через которые осуществляется выход атомов кислорода на поверхность из приповерхностного слоя. Поэтому количества образующейся воды при прохождении импульса водорода соответствуют числу центров выхода растворенного кислорода на поверхность серебра (центры поверхностной формы II).

Температурные зависимости водородного титрования этой формы поверхностного кислорода представлены на рис. 3. Кроме того, на рис. 3 представлены результаты опытов с образцами, отравленными продуктами прочной адсорбции этилена и окиси этилена. Для двух образцов — исходного и обработанного окисью этилена — опыты были проведены в единых сериях, в которых температура сначала ступенчато повышалась, а затем понижалась (зачерненные точки на кривых). В случае исходного серебра наблюдается хорошая воспроизводимость, а для образца, отравленного окисью этилена, наблюдается гистерезис. Кривые для температурной зависимости числа центров дают насыщение для чистого серебра около 470 K. Отравление углеводородными продуктами хемосорбции сдвигает эти зависимости в область более высоких температур.

В работе [8] для серебряных пленок наблюдали резкий рост числа от-

рицательно заряженных дефектов типа вакансий в интервале температур 370—470 К как раз в температурных условиях начала подвижности поверхностных атомов серебра. В этом же температурном интервале в наших опытах наблюдается резкий рост числа центров выхода растворенного кислорода на поверхность. В связи с этим можно предположить, что эти вакансии и являются такими центрами для растворенного кислорода. Отравление поверхности продуктами прочной хемосорбции этилена и окиси этилена, по-видимому, препятствует поверхностной подвижности атомов серебра и затрудняет образование указанных вакансий. Кислород на этих центрах локализован, поскольку не наблюдается его переход с заметной скоростью на адсорбционные центры формы I поверхностного кислорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Марголис Л. Я. // Окисление углеводородов на гетерогенных катализаторах. М.: Химия, 1987.
2. Кулькова Н. В., Темкин М. И. // Докл. АН СССР. 1955. Т. 105. С. 1021.
3. Боронин А. И., Бухтияров В. И., Вишневский А. Л. и др. // Кинетика и катализ. 1984. Т. 25. № 6. С. 1508.
4. Bao Xinke, Deng Jungfa // Surface Sci. 1985. V. 163. P. 444.
5. Михаленко И. И., Цветков В. В., Ягодковский В. Д., Сарычев В. И. // Мембранные катализаторы, проницаемые для водорода и кислорода. М.: ИНХС АН СССР, 1985. С. 179.
6. Livingston H. K. // J. Collod. Sci. 1949. V. 4. P. 447.
7. Андерсон Дж. // Структура металлических катализаторов. М.: Мир, 1978. С. 301.
8. Цветков В. В., Ягодковский В. Д. // Мембранные катализаторы, проницаемые для водорода и кислорода. М.: ИНХС АН СССР, 1985. С. 179.

Университет дружбы народов
им. Патриса Лумумбы
Москва

Поступила в редакцию
9.III.1988

УДК 549.67:548.73

ВЛИЯНИЕ ИОННОГО ОБМЕНА И ТЕРМООБРАБОТКИ НА СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И АКТИВНОСТЬ ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНЫХ ЦЕОЛИТОВ

*Лобза Г. В., Афонина Г. Г., Латышева Л. Е.,
Копылов С. Э., Ченец В. В.*

Методом рентгеноструктурного анализа изучена серия промышленных цеолитов типа ЦВМ. Показано влияние ионного обмена на упорядочивание структуры цеолита, изменение состава его элементарной ячейки и каталитическую активность в превращении этилбензола.

Высококремнеземным (ВК) цеолитам как кристаллическим веществам присущи различные нарушения правильного кристаллического строения. Дефекты структуры несут информацию о процессах образования кристаллов, влияют на их относительную устойчивость к внешним воздействиям, способны изменять свойства [1]. Предполагают, что обусловленные предысторией образца такие факторы, как размер кристаллов, характер распределения Al в решетке, фазовая чистота, оказывают влияние на каталитические и адсорбционные свойства пентасилов. Однако реальная структура и дефекты кристаллов цеолитов, тесно связанные с условиями синтеза, модифицированием цеолитов и действием высоких температур, мало изучены [2].

Цель данной работы — изучение влияния ионного обмена и термической обработки на структурные характеристики и активность ВК-цеолитов.

Экспериментальная часть

Исследованы образцы цеолита ЦВМ, имеющие одинаковый загрузочный модуль при синтезе ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=50\pm 2$), степень кристалличности не менее 95%, но различное время кристаллизации; Na- и NH_4 -формы цеолитов (за исключением ЦВМ-30) приготовлены в промышленных условиях, H-формы ЦВМ получены прокаливанием соответствующих аммонийных форм на воздухе в течение 4 ч при 500–550°С. Содержание Na_2O в образцах составляло 0,03–0,1%.

Рентгенографическое исследование исходных образцов проводили методом порошка на установке ДРОН-3 ($\text{Cu K}\alpha$ -излучение). Характеристики реальной структуры, размер областей когерентного рассеяния (D) и величину микроискажений — $(\langle \epsilon^2 \rangle)^{1/2}$ рассчитывали по программе [3] на ЭВМ ЕС-1040. При этом D определяли с точностью $\Delta D = \pm 50$ Å. Степень кристалличности — количество кристаллической фазы определяли по формуле

$$K = \frac{\sum_1^5 I_i' \cdot 100}{\sum_1^5 I_0}$$

где I — интенсивность i -го отражения образца (1) и эталона (0) в области углов $2\theta = 23 \div 24,5^\circ$. В качестве эталона использовали цеолит ЦВМ-442, имеющий по данным электронной микроскопии наиболее совершенную морфологию кристалла и свободный от примесей побочных фаз.

Термостабильность цеолитов изучали на высокотемпературной приставке на установке УРС-50 ИМ (Fe K -излучение) в интервале 20–1200°С.

Содержание Al_2O_3 в решетке цеолитов определяли по угловому расстоянию Δ между максимумами двух рефлексов в области углов $2\theta = 44,5 \div 45,9$ [4].

Число атомов $Al(N)$ в элементарной ячейке (ЭЯ) и силикатный модуль рассчитывали из состава ЭЯ $Na_n Al_n Si_{96-n} O_{192} \cdot 16H_2O$. Электронно-микроскопические исследования проводили на растровом электронном микроскопе РЭМ-200 в режиме вторичных электронов, ускоряющее напряжение 20–25 кэВ и на электронном микроскопе ЭМ-100 в режиме просвечивания.

Каталитическую активность цеолитов испытывали в диспропорционировании этилбензола в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора (фракция 0,4–0,6 мм) при 300–350°С, мольном отношении $H_2/EtPh$, равном 2,0, и объемной скорости подачи сырья 1,3 ч⁻¹. Выход продуктов нормирован по количеству пропущенного сырья. Жидкий катализат составляет 93–95%, газ и кокс 5–7%. Катализатор активировали в токе воздуха при 500°С в течение 2–3 ч. Анализ жидких катализатов проведен методом ГЯХ на приборе Хром-5 (фаза – диноилфталат + бентон-34).

Обсуждение результатов

Промышленные цеолиты ЦВМ кристаллизуются в идеальной ромбической системе с пространственной группой $Pnma$ (D_2^{16}) с параметрами элементарной ЭЯ: $a=20,10$; $b=19,92$; $c=13,38$ Å в виде отдельных мелко кристаллических пластинчатых агрегатов гексагональной формы, независимо от времени достижения кристалличности (рис. 1).

Из таблицы следует, что Na-формы цеолита имеют наименьшие значения D и наибольшую величину среднеквадратичной микродеформаций кристаллической решетки. Сравнение значений D с размерами кристаллов цеолитов, полученных из данных электронной микроскопии (5000–50000 Å) свидетельствует о блочном строении кристаллов. При этом содержание Al , изоморфно замещающего Si , не превышает 2 атомов на ЭЯ. Часть алюминия в этом случае может входить в катионообменные позиции или присутствует в форме алюминийгидроксильных фаз, сконцентрированных на границах блоков. При получении NH_4 -форм цеолитов значения D увеличиваются до 1500–2000 Å, а $\langle e^2 \rangle^{1/2}$ уменьшаются до $(5 \div 6) \cdot 10^{-3}$, при этом величина N повышается до 3–4.

Цеолит	$t_{пр}$, °С	K, %	N	x, %	D, Å	$\langle e^2 \rangle^{1/2} \cdot 10^3$	$t_{пер}$, °С	A ₁ , %	A ₂ , %	A ₃ , %
NH ₄ ЦВМ-9	—	99	3,1	60	1218	7,6	1115	—	—	—
NH ₄ ЦВМ-10	—	100	3,5	52	1540	6,3	1120	—	—	—
NH ₄ ЦВМ-11	—	92	3,3	56	1300	6,0	1115	53,0	41,2	18,8
NH ₄ ЦВМ-13	—	100	3,0	62	1580	6,8	1180	47,2	24,0	11,0
NaЦВМ-12	100	92	2,1	89	965	9,2	—	—	—	—
	400	90	2,2	85	1010	8,8	—	—	—	—
	700	0	—	—	—	—	700	—	—	—
NH ₄ ЦВМ-12	100	90	3,0	62	1615	6,2	1120	—	—	—
	400	80	3,4	54	1811	5,8	—	62,6	38,4	13,3
	700	30	3,7	49	2065	5,0	—	—	—	—
NaЦВМ-14	100	95	2,1	89	840	9,9	—	—	—	—
	400	84	2,2	85	1000	8,8	—	не активен	—	—
	700	80	2,3	84	989	9,0	720	—	—	—
NH ₄ ЦВМ-14	100	99	3,4	54	1320	6,0	1130	—	—	—
	400	97	3,7	49	1960	5,3	—	68,2	37,0	9,8
	700	96	3,8	47	2340	4,7	—	—	—	—
NaЦВМ-30	—	100	2,1	89	860	7,9	700	—	—	—
NH ₄ ЦВМ-30	—	96	3,6	51	1620	5,7	1160	—	—	—

Обозначения: — температура прокалывания, K — кристалличность, N — число атомов в элементарной ячейке. $x=SiO_2/Al_2O_3$, $t_{пер}$ — температура фазового перехода; A₁, A₂ и A₃ — активность в превращении этилбензола и в реакциях с выходом $Et_2Ag + HPh$ и Et_2Ag соответственно.

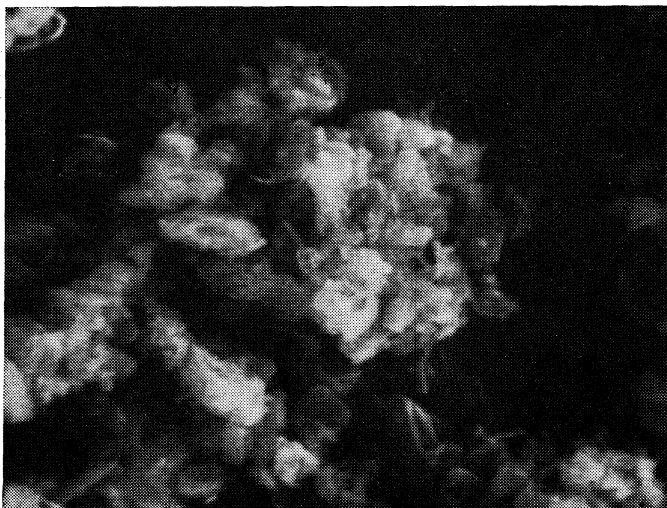


Рис. 1. Электронная микрофотография образца ЦВМ ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=50\pm 2$), $\times 4500$

В процессе прокаливания NH_4 -форм цеолитов наблюдается дальнейшая перестройка реальной структуры. Диффузия Al в решетку цеолитов приводит к уменьшению $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ и увеличению D (рис. 2). Уменьшение кристалличности в результате такого прокаливания свидетельствует о частичном разрушении цеолита. Структурные изменения, происходящие в процессе ионного обмена и приготовления H -форм ЦВМ подтверждаются различным температурным интервалом разрушения фазы цеолита и образованием α -квистобалита ($500\text{--}750^\circ \text{C}$ — для NaЦВМ, $1100\text{--}1500^\circ \text{C}$ — для HЦВМ) (таблица).

По-видимому, синтез Na-форм цеолитов приводит к образованию дефектных кристаллов, свойства которых изменяются в широких пределах (отсюда и интервал температур фазового перехода) [5]. Эти кристаллы имеют блочное строение и состоят из областей совершенной структуры размером $\sim 10^3 \text{ \AA}$, разориентированных на небольшие углы относительно друг друга, поверхность раздела которых насыщена дефектами. В качестве дефектов могут выступать как вакансии тетраэдрически координированного кремния и алюминия, так и кислорода.

Нами установлено, что решетка Na-форм цеолитов обеднена Al, а часть атомов Al локализована в катионообменных позициях, что не противоречит данным [6]. В процессе прокаливания часть атомов внекаркасного Al может занимать вакансии каркасных позиций, что приводит к увеличению содержания решеточного Al (таблица). Параллельно происходит увеличение D и уменьшение количества микродеформаций решетки.

Наличие катионов Na, по-видимому, является стерическим препятствием для диффузии атомов Al к вакансиям решетки, так как получить $N > 2,2$ не удастся. Исходные NH_4 -формы цеолитов богаче Al ($N=3,2$). Но эти формы цеолитов еще не стабильны, так как проведенный нами обмен катионов NH_4^+ на Na^+ приводит к полному или частичному разрушению кристаллической структуры цеолитов и образованию α -квистобалита. Аналогичный обмен ионов H^+ на Na^+ не приводит к потере кристал-

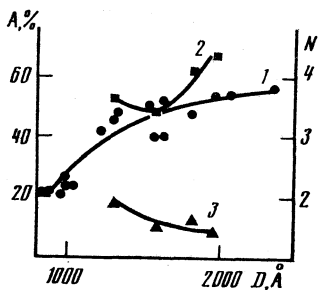


Рис. 2. Влияние параметра D на число N катионов Al^{3+} (в элементарной ячейке) в решетке цеолитов (1), активность в превращении этилбензола (2) и выход диэтилбензолов (3)

личности цеолитов. В процессе прокаливания число N стремится к 4 (таблица) [7], а число среднеквадратичных искажений достигает в этом случае минимума $4,5 \cdot 10^{-3}$.

Таким образом, можно предположить, что H-форма цеолитов является наиболее совершенной в структурном отношении и, как следствие, наиболее стабильной. Наличие четырех атомов алюминия в элементарной ячейке, соответствующее силикатному модулю 45, приводит, видимо, к упорядоченному распределению алюминия в местах пересечения цеолитных каналов (которых тоже приходится четыре на элементарную ячейку).

Каталитическая активность цеолитов в реакциях кислотно-основного типа, по мнению ряда авторов, обусловлена бренstedовскими кислотными центрами (БКЦ) [8], относительное количество которых зависит от содержания Al в ЭЯ. H-формы ЦВМ проявляют высокую каталитическую активность в превращении этилбензола (таблица), при этом состав реальной структуры, а именно содержание Al в решетке и величина D , по-видимому, непосредственно связаны с активностью в превращении этилбензола (конверсия) и получении диэтилбензолов (рис. 2). Полученные результаты доказывают влияние ионного обмена и термообработки на структурные характеристики цеолита ЦВМ, свидетельствуют о взаимосвязи реальной структуры и состава цеолита с кислотными и каталитическими свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Стриплэнд-Констэбл О. Ф. Кинетика и механизм кристаллизации. Л.: Наука, 1971. С. 248.
2. Shiralkar V. P., Kulkarni S. B. // J. Term. Anal. 1982. V. 25. P. 399.
3. Таусон В. Л., Абрамович А. Р., Лобза Г. В. // Геохимия. 1981. Т. 11. С. 1694.
4. Bibby D. M., Aldridge A. P., Milestone N. B. // J. Catal. 1981. V. 72. P. 373.
5. Лобза Г. В., Афонина Г. Г., Лагышева Л. Е., Ченец В. В. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. С. 922.
6. Thomas I. M., Randas S., Millward G. R. et al. // J. Solid State Chem. 1982. № 4. P. 363.
7. Соловьева Л. Р., Романников В. Н., Оленкова И. Р. и др. // Применение цеолитов в катализе/III Всесоюз. конф. М.: Наука, 1985. С. 61.
8. Iton R., Hattori R., Suzuki K., Maracani Y. // J. Catal. 1983. V. 79. P. 21.

Институт нефте- и углехимического синтеза
при Иркутском государственном университете
Ангарск

Поступила в редакцию
11.III.1988

УДК 543.544:547

ПРИМЕНЕНИЕ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДИПОЛЬНОГО МОМЕНТА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Кавецкий В. Н., Бублик Л. И.

Разработан способ определения дипольного момента органических соединений с помощью хроматографии в тонком слое силикагеля КСК, отличающийся простотой и достаточной точностью.

Описанные в литературе способы определения дипольного момента органических соединений [1, 2] сложны и трудоемки. Цель настоящей работы — разработка простого и достаточно точного метода определения дипольного момента органических соединений.

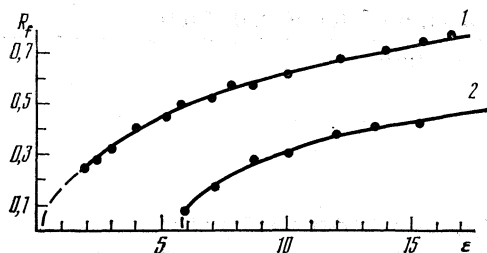
Экспериментальная часть

Объектами исследований были органические соединения различных классов, применяющиеся в качестве химических средств защиты растений (пестициды). Использованы растворы пестицидов в гексане и ацетоне, пластинки силуфол УФ-254 (15×15 см), призматическую камеру для хроматографии, ацетон ОП-2 «ос. ч», *n*-гексан «ч.», перегнанный. Соединения на пластинке детектировали опрыскиванием соответствующим проявляющим реактивом [3].

Гексановый или ацетоновый 0,1%-ный раствор (2 мкл) исследуемого соединения наносили на пластинку калиброванным капилляром на расстоянии 2 см от нижнего края. Для ограничения неравномерности в ходе растворителя воздействия кромок на расстоянии 2–3 мм от боковых кромок иголкой делали вертикальные канавки в слое силикагеля. Пластинку помещали в призматическую камеру с шлифованной крышкой, предварительно за 15 минут наполненную *n*-гексаном или смесью гексана с ацетоном. Для насыщения парами растворителя заднюю и боковую стенки камеры покрывали фильтровальной бумагой так, чтобы она касалась жидкости. Когда фронт растворителя поднимался на 10 см, пластинку вынимали, сушили на воздухе и детектировали соединения под УФ-светом или соответствующим реактивом. Измеряли расстояние в миллиметрах от старта до середины пятна штанген-циркулем, делили его на 100 (расстояние, пройденное фронтом растворителя) и находили величину R_f . Повторяли процесс, используя более полярную подвижную фазу. Измерения проводили при 23° С.

Обсуждение результатов

В основе хроматографического процесса лежит перенос (обмен) вещества между подвижной и неподвижной фазами. В различных вариантах тонкослойной хроматографии этот обмен осуществляется по разным ме-



Зависимость величины R_f ДДЭ (1) и фосфамида (2) от диэлектрической проницаемости подвижной фазы *n*-гексан - ацетон

ханизмам, при этом чаще всего действуют несколько механизмов одновременно. Процесс тонкослойной хроматографии может быть описан уравнением [4, 5]

$$\frac{\partial c}{\partial t} - v \frac{\partial c}{\partial x} = R_f \left(D_l + \frac{1+R_f}{R_f} v^2 \tau \right) \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - R_f D_l \frac{\partial^2 c}{\partial y^2}, \quad (1)$$

где $\partial c/\partial t$ показывает распределение вещества в хроматографической пластинке, второй член левой части — движение хроматографической зоны со скоростью v , которая составляет определенную долю скорости движения элюента (u) и зависит соответственно от коэффициента адсорбции или распределения K и соотношения подвижной и неподвижной фаз α/β . Первый и второй члены правой части описывают размывание хроматографической зоны вдоль (ось x) и поперек (ось y) пластинки, D_l — коэффициент диффузии, τ — кинетический параметр запаздывания, показывающий время запаздывания в установлении равновесия между подвижной и неподвижной фазами; величина

$$R_f = \frac{v}{u} = \left(1 + \frac{\alpha}{\beta} K \right)^{-1}, \quad (2)$$

рассчитывается как отношение расстояния от старта до центра хроматографической зоны к расстоянию от старта до фронта подвижной фазы. Величина R_f зависит от коэффициента K , который в свою очередь зависит от химической природы хроматографируемого соединения.

Штателем эмпирически найдена зависимость между хроматографическим поведением и химическим строением веществ и предложена схема [4, с. 137], по которой, зная хотя бы приблизительно полярность хроматографируемых веществ, можно подобрать требуемую активность сорбентов и полярность системы растворителей, обеспечивающих разделение.

С учетом изложенного и считая, что для оценки полярности подвижной фазы наиболее удобно использовать величину диэлектрической проницаемости ϵ , а полярность хроматографируемых веществ характеризуется величиной дипольного момента μ , мы попытались установить зависимость

Таблица 1

Пестицид	Подвижная фаза	ϵ	R_f (ст.)	$\mu_{\text{ср}}, D$
Фосфамид	<i>n</i> -гексан + ацетон (3 : 1)	6,74	0,147	5,70
	<i>n</i> -гексан + ацетон (1 : 1)	11,60	0,350	
ДДЭ	<i>n</i> -гексан	1,89	0,250	0,31
	<i>n</i> -гексан + ацетон (4 : 1)	5,77	0,464	

Дипольные моменты пестицидов

Пестицид	Эмпирическая формула	Химическое название	μ , D	μ , D [8]
Хлорофос	$C_4H_8O_4Cl_3P$	O,O-диметил-(1-окси-2,2,2-трихлор-этил)-фосфонат	5,80	—
Фосфамид	$C_5H_{12}O_3NS_2P$	O,O-диметил-S-(N-метилкарбамоил-метил) дитиофосфат	5,70	—
Гексахлорциклогексан, изомеры:	$C_6H_6Cl_6$			
α -		α -гексахлорциклогексан	1,77	1,70—2,34
β -		β -гексахлорциклогексан	1,88	0—0,70
γ -		γ -гексахлорциклогексан	1,83	2,50—3,00
δ -		δ -гексахлорциклогексан	2,16	0—2,58
Симазин	$C_7H_{12}N_5Cl$	2-хлор-4,6-бис-(этиламино)сим-триазин	2,81	—
2,4-Д	$C_8H_6O_3Cl_2$	2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота	3,65	3,33
Метафос	$C_8H_{10}O_5NPS$	O,O-диметил-O-(4-нитрофенил) тиофосфат	1,56	—
Атразин	$C_8H_{14}N_5Cl$	2-хлор-4-этиламино-6-изопропил-амино-сим-триазин	2,80	4,63
Тиодан, изомеры:	$C_9H_6O_3Cl_6S$			
α -		1,2,3,4,7,7 гексахлорбицикло (2,2,1) — гептен-2-илен-5,6-диметиленсульфит	1,89	—
β -			2,70	—
Дурсбан	$C_9H_{11}O_3NCl_3SP$	O,O-диэтил-O-(3,5,6-трихлорпиримидил-2) тиофосфат	0,32	—
Каунтер	$C_9H_{12}O_2S_3P$	S-трет-бутилтиометил-O,O-диэтилдитиофосфат	1,98	—
Гептахлор	$C_{10}H_5Cl_7$	1,4,5,6,7,8,8-гептахлор-4,7-эндо-метиленбицикло (4,3,0) нонадиен-1,5	0,20	—
Прометрин	$C_{10}H_{19}N_5S$	1-метилтио-4,6-бис (изопропилами-но)-сим-триазин	2,76	—
Карбофос	$C_{10}H_{10}O_6S_2P$	O,O-диметил-S-1,2-ди (карбэтокси) этилдитиофосфат	2,00	—
Дилор	$C_{10}H_7Cl_7$	2,4,5,6,7,8,8-гептахлор-4,7-эндо-метиленбицикло (4,3,0) нонен-5	0,23	—
Фенкаптон	$C_{11}H_{15}O_2Cl_2S_3P$	S-(2,5-дихлорфенилтиометил)-O,O-диэтилдитиофосфат	1,63	—
4,4''-ДДД	$C_{12}H_{10}Cl_4$	1,1-ди-(4''-хлорфенил)-2,2-дихлорэтан	1,79	—
Фурадан	$C_{12}H_{15}O_3N$	(2,2-диметилбензидигидрофурил-7)-метилкарбамат	3,55	—
Валексон	$C_{12}H_{15}O_3N_2SP$	O,O-диэтилтиофосфорил-O-(N-цианобензальдоксим)	1,60	—
Базудин	$C_{12}H_{21}O_3N_2SP$	O,O-диэтил-O-(2-изопропил)-4-метилпиримидил-6-тиофосфат	1,84	—
Фозалон	$C_{12}H_{15}O_4NClS_2P$	O,O-диэтил-S-(6-хлорбензосазолинон-2-ил-3-метил) дитиофосфат	2,62	—
Сумилекс	$C_{13}H_{11}O_2Cl_2N$	N-(3,5-дихлорфенил)-3,5-диметил-1-азабицикло (3,1,0) гексадион	1,56	—
4,4''-ДДЭ	$C_{14}H_8Cl_4$	1,1-ди-(4''-хлорфенил)-2,2-дихлорэтилен	0,31	0,0
4,4''-ДДТ	$C_{14}H_9Cl_5$	1,1-ди-(4''-хлорфенил)-2,2,2-трихлорэтан	1,17	1,1
Кельтан	$C_{14}H_9OCl_5$	1,1-ди-(4''-хлорфенил)-2,2,2-трихлорэтанол-1	1,63	—
Банкол	$C_{17}H_{21}O_4NS_4$	2-диметиламино-1,3-бис-(фенилсульфонилтио) пропан	5,13	—

между этими величинами и величиной R_f в конкретных условиях: адсорбент — силикагель КСК, подвижная фаза — аполлярный апротонный растворитель *n*-гексан ($\epsilon=1,89$, $\mu=0$), к которому постепенно добавляется диполлярный апротонный растворитель ацетон ($\epsilon=21,3$; $\mu=2,7$), для получения систем с различной элюирующей способностью.

Исследования проводились в стандартизированных условиях: в одной и той же камере, объем подвижной фазы 100 мл, при одной температуре и т. д., т. е. выполнялись все обычные требования. Для каждого соединения была изучена зависимость величины его R_f от ϵ подвижной фазы и построены графики типа приведенных на рисунке. Установлено, что зависимость величины R_f соединений от диэлектрической проницаемости подвижной фазы описывается уравнением:

$$R_f = (\epsilon - \mu)^{1/2} / K', \quad (3)$$

где K' — коэффициент, зависящий от взаимодействия соединения с адсорбентом, подвижной фазой, от температуры и других факторов, постоянная для данного соединения величина. Из уравнения (3) следует, что $R_f=0$ при $(\epsilon - \mu)^{1/2}=0$, т. е. $\epsilon = \mu$.

Следовательно, для определения μ может быть использован графический метод, заключающийся в построении графика зависимости R_f от ϵ для каждого соединения и экстраполяции его до пересечения с осью ϵ . Вторым более удобным и точным способом [6] заключается в следующем. В идентичных условиях определяет величину R_f в двух подвижных фазах различной полярности: R_{f1} в менее полярной (ϵ_1) и R_{f2} в более полярной (ϵ_2), дипольный момент рассчитывают по формуле:

$$\mu = (R_{f2}^2 \epsilon_1 - R_{f1}^2 \epsilon_2) / (R_{f2}^2 - R_{f1}^2). \quad (4)$$

Пример расчета приведен в табл. 1. Диэлектрическая проницаемость подвижных фаз рассчитывалась по правилу аддитивности [7].

Разработанный способ может применяться для определения дипольного момента органических соединений в пределах $\mu=0 \div 10$. Полученные при $n=9$, $p=0,95$, s , $\% = 10 \div 17$ результаты приведены в табл. 2.

ЛИТЕРАТУРА

1. Минкин В. И., Осипов О. А., Жданов Ю. А. Дипольные моменты в органической химии. Л.: Химия, 1968. С. 245.
2. Вигдергауз М. С. Применение газовой хроматографии для определения физико-химических свойств веществ. М.: Наука, 1970. С. 2–20.
3. Клисенко М. А., Александрова Л. Г. Определение остаточных количеств пестицидов. Киев: Здоров'я, 1983. С. 248.
4. Хроматография в тонких слоях/Под ред. Э. Штала. М.: Мир, 1965. С. 137.
5. Бельский Б. Г., Ганкина Э. С. Физико-химические методы изучения, анализа и фракционирования биополимеров. М.—Л.: Наука, 1966. С. 276.
6. Кавецкий В. Н., Бублик Л. И. А. с. SU 1296930 А 1, G 01, № 30/96 // Б. И. 1987. № 10.
7. Крешков А. П., Быкова Л. М., Казарьян Н. Н. Кислотно-основное титрование в неводных растворах. М.: Химия, 1967. С. 97.
8. Осипов О. А., Минкин В. И., Гарновский А. Д. Справочник по дипольным моментам. М.: Высш. шк., 1971. С. 252.

Украинский научно-исследовательский институт
защиты растений
Киев

Поступила в редакцию
22.III.1988

УДК 541.183

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ПОЛИМОЛЕКУЛЯРНОГО
АДСОРБЦИОННОГО СЛОЯ*Аранович Г. Л.*

На основе новой изотермы полимолекулярной адсорбции, корректной в предельных случаях и отвечающей экспериментальным данным для ряда систем в широком диапазоне давлений, выведено и проанализировано уравнение состояния полимолекулярного адсорбционного слоя. Полученные результаты проиллюстрированы на экспериментальных данных.

В [1, 2] нами получена новая изотерма полимолекулярной адсорбции, качественно корректная в предельных случаях и отвечающая экспериментальным данным (см. [1]) для ряда систем в широком диапазоне относительных концентраций (давлений). Эта изотерма имеет вид

$$a = \frac{a_m C p / p_s}{(1 + C p / p_s) (1 - p / p_s)^{1/2}}, \quad (1)$$

где a — избыточная (гиббсовская) адсорбция, a_m — емкость монослоя, p — текущее давление, p_s — давление насыщенного пара. Величина C определяется следующим соотношением:

$$C = N_{\infty}^* [\exp(\Delta q / RT) - 1] \quad (2)$$

где Δq — дифференциальная теплота адсорбции при малых заполнениях (>0); R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура; N_{∞}^* — доля объема, занимаемая молекулами сорбата в насыщенном паре.

Значение N_{∞}^* может быть выражено как отношение плотности насыщенного пара сорбата $\rho_{\text{п}}$ к плотности жидкого сорбата $\rho_{\text{ж}}$

$$N_{\infty}^* = \rho_{\text{п}} / \rho_{\text{ж}}. \quad (3)$$

Для получения уравнения состояния адсорбционного слоя вычислим двумерное давление растекания π в зависимости от p по формуле Гиббса

$$\pi = RT \int_0^p a dp / p. \quad (4)$$

Подставляя (1) в (4) и интегрируя, находим

$$\pi = \frac{a_m RT}{C_{\Phi}} \ln \left\{ \frac{(C_{\Phi} + 1) [(C_{\Phi} - (1 - p / p_s)^{1/2})]}{(C_{\Phi} - 1) [C_{\Phi} + (1 - p / p_s)^{1/2}]} \right\}, \quad (5)$$

где $C_{\Phi} = (1 + 1/C)^{1/2}$ (6). В формулах (5), (6) для $(1 - p / p_s)^{1/2}$ и $(1 + 1/C)^{1/2}$ имеется в виду арифметическое (положительное) значение корня.

Полученное соотношение (5) качественно корректно во всем диапазоне давлений ($0 \leq p/p_s \leq 1$) в отличие, например, от соответствующего уравнения, полученного на основе изотермы БЭТ и дающего бесконечное давление растекания при $p \rightarrow p_s$.

Соотношения (5), (1) определяют в неявной форме зависимость π от a . Иначе говоря, уравнение состояния адсорбционного слоя задается в параметрической форме (параметр p) этими соотношениями. Параметр p может быть исключен и уравнение состояния адсорбционного слоя получаем в явном виде. Для этого, используя замену $y = (1 - p/p_s)^{1/2}$, выразим p/p_s из (5) и подставим в (1). После преобразований находим

$$a = a_m C (1 - y^2) / [1 + C(1 - y^2)] y, \quad (7)$$

где

$$y = C_\varphi \left(1 + \frac{C_\varphi - 1}{C_\varphi + 1} \exp \frac{C_\varphi \pi}{a_m RT} \right) / \left(1 + \frac{C_\varphi - 1}{C_\varphi + 1} \exp \frac{C_\varphi \pi}{a_m RT} \right). \quad (8)$$

Уравнение (7) с учетом (8) является уравнением состояния полимолекулярного адсорбционного слоя.

При $p = p_s$ из (5) имеем

$$\pi(p_s) = \frac{a_m RT}{C_\varphi} \ln \frac{C_\varphi + 1}{C_\varphi - 1}. \quad (9)$$

С учетом (9) формула (8) может быть преобразована к следующему виду:

$$y = C_\varphi (1 - C_0^{\pi/\pi_s - 1}) / (1 + C_0^{\pi/\pi_s - 1}), \quad (10)$$

где

$$C_0 = (C_\varphi + 1) / (C_\varphi - 1), \quad (11)$$

а через π_s обозначена величина $\pi(p_s)$, определяемая формулой (9).

При $C \gg 1$ из (5) получаем

$$\pi = a_m RT \ln \left\{ \frac{4(1 + Cp/p_s)}{[1 + (1 - p/p_s)^{1/2}]^2} \right\}. \quad (12)$$

Для $p = p_s$ из (12) при $C \gg 1$ имеем: $\pi_s = \pi(p_s) = a_m RT \ln(4C)$. При $C \gg 1$ имеем также $C_0 \approx 4C$.

Рассмотрим случай $Cp/p_s \gg 1$. Это означает, что $C(1 - y^2) \gg 1$. Тогда формула (7) упрощается и $a = a_m/y$. Отсюда после подстановки (10) и преобразований получаем уравнение состояния адсорбционного слоя в следующем виде:

$$\pi = \frac{a_m RT}{C_\varphi} \ln \left[\left(\frac{C_\varphi + 1}{C_\varphi - 1} \right) \left(\frac{aC_\varphi - a_m}{aC_\varphi + a_m} \right) \right], \quad (13)$$

где $aC_\varphi > a_m$. Тогда как формула (13) верна при условии $Cp/p_s \gg 1$, а это условие возможно только при $C \gg 1$, то можно упростить формулу (13). Для этого с учетом $C \gg 1$ заменим величину C_φ на единицу, а вместо $C_\varphi - 1$ положим $1/2C$. Тогда из (13) получаем

$$\pi = a_m RT \ln [4C(a - a_m) / (a + a_m)], \quad (13a)$$

где $a > a_m$. Для очень малых отношений p/p_s из (7), (8), как и полагается, получаем уравнение

$$\pi = aRT, \quad (13б)$$

соответствующее изотерме Генри.

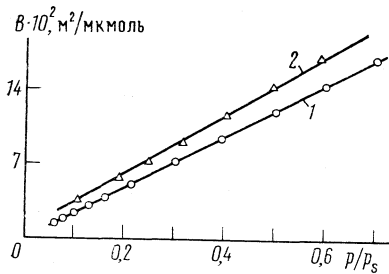


Рис. 1

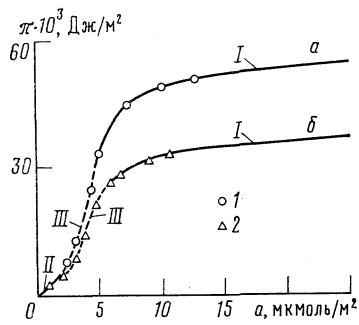


Рис. 3

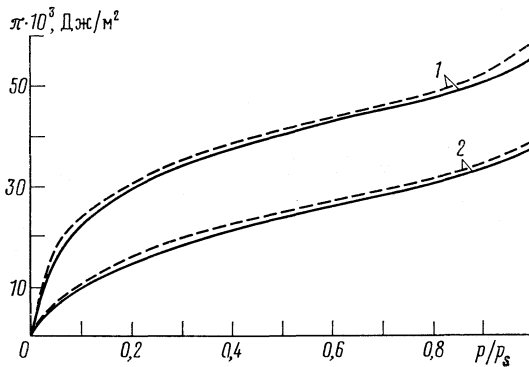


Рис. 2

Рис. 1. Изотермы адсорбции бензола (1) и циклогексана (2) на Al_2O_3 при 273 К по данным [3] в координатах линейной формы новой изотермы: $B = \frac{p/p_s}{a(1-p/p_s)^{1/2}}$.

Рис. 2. Зависимости $\pi(p)$ для адсорбции бензола (1) и циклогексана (2) на Al_2O_3 при 273 К. Сплошные линии — экспериментальные данные [3], пунктир — расчет по формуле (12)

Рис. 3. Зависимости $\pi(a)$ для адсорбции бензола (а) и циклогексана (б) на Al_2O_3 при 273 К. Участки I отвечают уравнению (13а), общий участок II — уравнению (13б), пунктиром показаны промежуточные участки III; точки — результаты, полученные из экспериментальных данных [3] для бензола (1) и циклогексана (2)

Сопоставление с экспериментом. Сопоставим полученные результаты с экспериментальными данными по адсорбции бензола и циклогексана на Al_2O_3 . В работе [3] получены изотермы адсорбции для этих случаев и построены по экспериментальным данным зависимости π от p/p_s для 273 К.

На рис. 1 представлены изотермы адсорбции бензола и циклогексана на Al_2O_3 при 273 К по данным [3] в координатах линейной формы изотермы (1)

$$\frac{p/p_s}{a(1-p/p_s)^{1/2}} = \frac{1}{a_m C} + \frac{p}{a_m p_s} \quad (14)$$

Как следует из рис. 1, изотерма (1) соответствует представленным экспе-

риментальным данным в достаточно широком интервале значений p/p_s (для БЭТ этот интервал не превышает 0,2 — см. фигуру 2 в работе [3]). Находя котангенс угла наклона α прямой, полученной в координатах линейной формы изотермы (1) (по оси ординат — B — левая часть уравнения (14), (по оси абсцисс — p/p_s), сразу получаем величину a_m , так как $a_m = \text{ctg}\alpha$. Для адсорбции бензола эта величина получается равной $\sim 4,3$ мкмоль/м², что дает площадь, занимаемую одной молекулой, $\sim 40 \text{ \AA}^2$ и соответствует известным литературным данным [3]. Для циклогексана по данным рис. 1 получаем $a_m \sim 3,6$ мкмоль/м². Из этой величины находим площадь, занимаемую одной молекулой циклогексана $\sim 46 \text{ \AA}^2$.

Величины C для бензола ~ 100 , для циклогексана ~ 30 . Во всяком случае, при таких значениях C можно воспользоваться уравнением (12). Для бензола при $T=273 \text{ К}$ оно принимает вид

$$\pi, \text{ Дж/м}^2 = 0,00976 \ln \frac{4(1+100p/p_s)}{[1+(1-p/p_s)^{1/2}]^2}. \quad (15)$$

Для циклогексана

$$\pi, \text{ Дж/м}^2 = 0,00817 \ln \frac{4(1+30p/p_s)}{[1+(1-p/p_s)^{1/2}]^2}. \quad (16)$$

На рис. 2 показаны зависимости π от p для адсорбции бензола (кривые 1) и циклогексана (кривые 2) на Al_2O_3 при 273 К. Сплошными линиями на рис. 2 приведены кривые, полученные в [3] на основе экспериментальных данных, пунктирные кривые — расчет по формуле (12). Как следует из рис. 2, полученные соотношения (15), (16) достаточно хорошо соответствуют эксперименту.

Формула (2) позволяет оценивать величину Δq по значению C . Например, для адсорбции бензола на Al_2O_3 мы получили $C \sim 100$. Плотность паров бензола при 273 К равна $0,00012 \text{ г/см}^3$, плотность жидкого бензола при этой же температуре равна $0,9 \text{ г/см}^3$ (данные из [4]). Тогда $N_\infty^* = 0,00012/0,9 \approx 1,33 \cdot 10^{-4}$. Подставляя эти значения в (2), находим $\Delta q/RT \approx 13,5$. Отсюда при 273 К получаем $\Delta q \sim 30 \text{ кДж/моль}$, что вполне разумно.

На рис. 3 представлены зависимости $\pi(a)$ для адсорбции бензола (а) и циклогексана (б) на Al_2O_3 , соответствующие полученному уравнению состояния адсорбционного слоя — уравнению, определяемому соотношениями (7), (8). На этих кривых показаны по три участка. Участки I соответствуют приближению (13а) и описываются следующими уравнениями:

для бензола

$$\pi = 0,00976 \ln [400(a-4,3)/(a+4,3)], \quad (17)$$

для циклогексана

$$\pi = 0,00817 \ln [120(a-3,6)/(a+3,6)]. \quad (18)$$

В этих выражениях π имеет размерность Дж/м², a — мкмоль/м².

Участки II на рис. 3 соответствуют приближению (13б) и описываются общим уравнением (они имеют общую часть при очень малых значениях a)

$$\pi = 0,0027 \cdot a, \quad (19)$$

где также π выражено в Дж/м², a — в мкмоль/м². Несмотря на общую формулу (19), при малых отношениях p/p_s область ее применимости различна для бензола и циклогексана: в первом случае она составляет \sim от 0 до ~ 2 мкмоль/м², во втором случае от 0 до ~ 1 мкмоль/м².

Участки III показаны пунктиром. Это участки перехода от приближения (13а) к приближению (13б).

В целом, полученные кривые $\pi(a)$ отвечают уравнению состояния, задаваемому формулами (7), (8). Форма полученных кривых соответствует также и другим известным экспериментальным данным (например, по адсорбции этана на графитированной термической саже [5]).

ЛИТЕРАТУРА

1. Аранович Г. Л. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 11. С. 3000.
2. Аранович Г. Л. // Там же. 1987. Т. 61. № 12. С. 3251; 1988. Т. 62. № 1. С. 143.
3. Hsing H., Wade W. H. // J. Colloid and Interf. Sci. 1974. V. 47. № 2. P. 490.
4. Справочник химика. Изд. 2-е. Т. 1. М.—Л.: Гос. науч.-техн. изд-во хим. лит-ры, 1962. С. 553.
5. Авгуль Н. Н., Киселев А. В., Пошкус Д. П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. С. 114.

Всесоюзный научно-исследовательский и конструкторский институт хроматографии
Москва

Поступила в редакцию
4.IV.1988

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ПРЕВРАЩЕНИЯ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ
ПРИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ γ -РАДИОЛИЗЕ ВОДНЫХ
РАСТВОРОВ ГЕМОГЛОБИНА, В ПРОЦЕССЕ ТЕРМООТЖИГА*Мышкин А. Е., Шарпатов В. А.*

Установлено, что процесс термоотжига γ -облученных замороженных при 77 К растворов гемоглобина человека существенно зависит как от дозы облучения (для окисленной формы), так и от присутствия связанного с гемом кислорода (для оксигенированной формы). На основании анализа спектров ЭПР в процессе термоотжига образцов и динамики изменения интенсивности главных компонентов спектров подтверждена принадлежность преобладающего в спектрах ЭПР облученных растворов квартетного сигнала анион-радикалу проксимального гистидина.

В работах [1, 2] нами было показано, что радиолитические свойства замороженных (77 К) ~20%-ных растворов оксигемоглобина (HbO_2) человека и продукта его полного автоокисления при комнатной температуре (Hb^+) существенно различаются. В частности, в образцах раствора Hb^+ в отличие от раствора HbO_2 при облучении накапливаются и стабилизируются с относительно высоким выходом электроны, суммарный выход свободных радикалов и выход радикалов ОН в растворе Hb^+ вдвое выше, чем в растворе HbO_2 . При этом из обоих белков, по данным спектров ЭПР, в основном образуются два типа радикалов: радикалы с квартетной СТС ($\Delta H_{\text{общ}} \sim 9$ мТл) и радикалы, характеризующиеся синглетным (или неразрешенным дублетным) сигналом ($\Delta H_{\text{общ}} \sim 2,8$ мТл). Первый тип радикалов, обозначаемый далее R_1^{\cdot} , приписан нами электронному аддукту проксимального гистидина, второй (R_2^{\cdot}) — анион-радикалу карбонила пептидной группы.

В настоящей работе предпринята попытка получить подтверждение предложенной ранее [2] интерпретации спектров ЭПР. С этой целью прослежена динамика изменения интенсивности компонент спектров ЭПР в процессе термоотжига образцов растворов Hb^+ , облученных дозами 15,9 (образец 1) и 4,25 Мрад (образец 2), а также образца раствора HbO_2 , облученного дозой 15,9 Мрад. Все образцы хранились перед термоотжигом в течение 3 мес при температуре жидкого азота. Выбор образцов Hb^+ , облученных дозами, различающимися в ~4 раза, и их длительное хранение при 77 К обусловлены тем, что при относительно малых дозах облучения в растворе Hb^+ присутствуют стабилизированные электроны ($e_{\text{ст}}^-$), которые исчезают при увеличении дозы облучения, но концентрация их остается неизменной в процессе хранения образца при 77 К, в то время как радикалы ОН рекомбинируют, что упрощает анализ спектров ЭПР. Предполагалось, что при нагревании образцов 1 и 2 присутствие во втором $e_{\text{ст}}^-$ должно про-

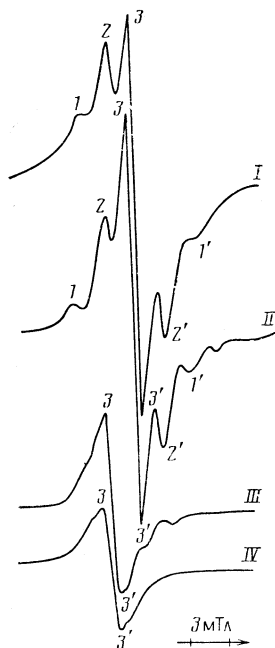


Рис. 1

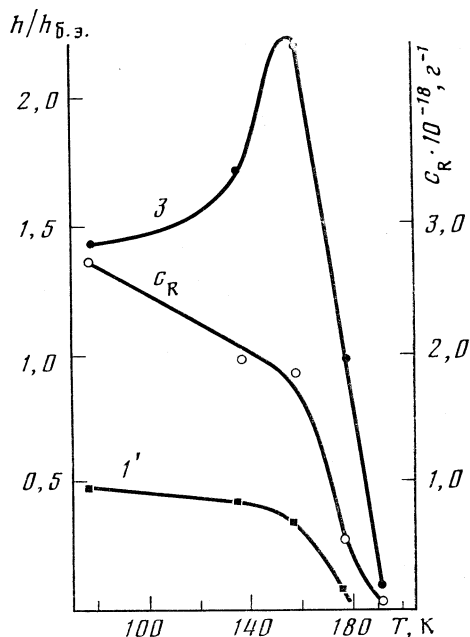


Рис. 2

Рис. 1. Спектры ЭПР образца 1 (Nb^+ , 15,9 Мрад) в процессе термоотжига; I – 77 (амплитуда бокового эталона $h_{0.3}=44$), II – 136 ($h_{0.3}=41$), III – 178 ($h_{0.3}=43$), IV – 193 К ($h_{0.3}=230$ мм)

Рис. 2. Изменение концентрации суммы радикалов c_R и приведенных интенсивностей компонент ЭПР-спектров I' (сигнал радикалов R_1^{\bullet}) и Z (сигнал радикалов R_2^{\bullet}) в процессе термоотжига образца 1

явиться в различных механизмов превращения стабильных при 77 К радикалов и динамики их гибели.

Термоотжиг образцов проводился по следующей методике: хранившийся при 77 К образец быстро нагревался до заданной, постепенно поднимаемой температуры, выдерживался при этой температуре 10 мин и охлаждался до 77 К для регистрации спектров ЭПР (на спектрометре «ЭПР-В»).

Наиболее простая картина в изменении спектров ЭПР при термоотжиге получена для образца 1 (рис. 1). Перед термоотжигом спектр этого образца представлял собой наложение компонент квартета R_1^{\bullet} (компоненты 1, 2, 2', 1'), сигнала R_2^{\bullet} (компоненты 3, 3') и асимметричного дублета остатков радикалов OH . Как следует из рис. 1, при отжиге образца 1 в основном наблюдается лишь изменение соотношения интенсивностей первоначально имеющихся компонент спектра и исчезание компоненты спектра OH (до 136 К). До 156 К интенсивность компонент квартета R_1^{\bullet} уменьшается на $\sim 30\%$, а интенсивность компоненты 3 сигнала R_2^{\bullet} возрастает в 1,7 раза (рис. 2). Концентрация суммы радикалов (c_R) падает в этом интервале температур на $\sim 30\%$. Полученные данные позволяют сделать вывод, что при нагревании до 156 К часть радикалов R_1^{\bullet} образца 1 превращается в радикалы R_2^{\bullet} или в радикалы с близкими параметрами спектра ЭПР. Дальнейшее повышение температуры образца 1 сопровождается резким падением концентрации радикалов обоих типов. При 178 К квартетный

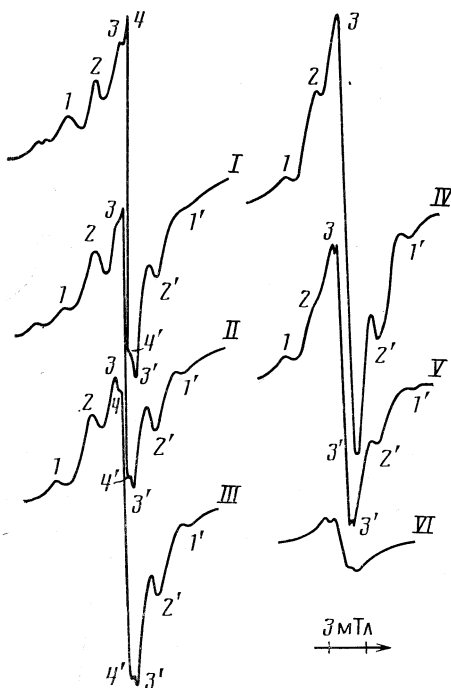


Рис. 3

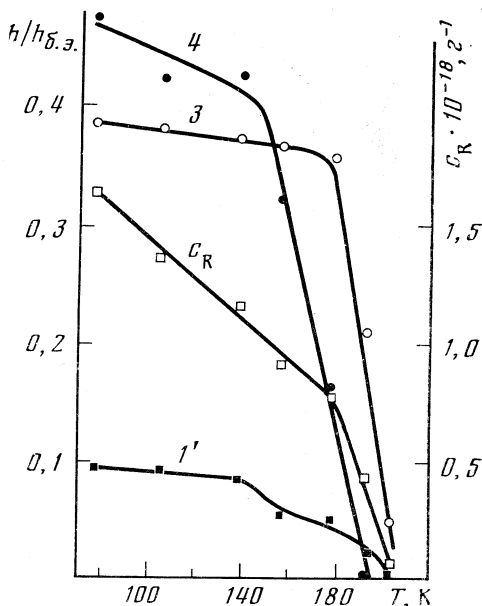


Рис. 4

Рис. 3. Спектры ЭПР образца 2 (Hb^+ , 4,25 Мрад) в процессе термоотжига; I – 77 К ($h_{\text{б.э.}}=119$ мм), II – 105 ($h_{\text{б.э.}}=119$), III – 156 ($h_{\text{б.э.}}=129$), IV – 178 ($h_{\text{б.э.}}=196$), V – 193 ($h_{\text{б.э.}}=224$), VI – 203 К ($h_{\text{б.э.}}=187$ мм)

Рис. 4. Изменение концентрации суммы радикалов c_R и приведенных интенсивностей компонент ЭПР-спектров $1'$ (сигнал радикалов R_1^{\cdot}), 3 (сигнал радикалов R_2^{\cdot}) и 4 (сигнал $e_{\text{ст}}^-$) в процессе термоотжига образца 2

сигнал в суммарном спектре практически исчезает, уступая место сигналу R_2^{\cdot} , интенсивность которого в свою очередь падает до нуля при $T \sim 200$ К.

На рис. 3 приведены спектры ЭПР, зарегистрированные в процессе термоотжига образца 2. Исходный спектр включает кватрет R_1^{\cdot} , ЭПР-линию R_2^{\cdot} , асимметричный дублет OH , синглет $e_{\text{ст}}^-$ (компоненты 4, 4') и компоненты сигнала NO_2^{\cdot} , наиболее четко проявляющиеся в области малых полей (исчезают при 156 К). Зависимости интенсивностей некоторых компонент спектров ЭПР, принадлежащих отдельным радикалам, а также суммарной концентрации радикалов от температуры, представлены на рис. 4. Из сопоставления кривых термоотжига радикалов R_1^{\cdot} и R_2^{\cdot} образцов 1 и 2 (рис. 2 и 4) вытекает различие в поведении этих продуктов радиоллиза в одинаковом интервале температур. Наиболее характерным различием является увеличение области существования радикалов R_1^{\cdot} и R_2^{\cdot} в образце 2 до более высоких температур (до ~ 200 К) по сравнению с соответствующей областью в образце 1. Кривую термоотжига радикалов R_1^{\cdot} в образце 2 можно разделить на две части: первая (77–156 К) аналогична соответствующей кривой образца 1, вторая часть (156–193 К) имеется лишь у образца 2. Эта часть кривой в интервале ~ 160 –180 К имеет плато. В образ-

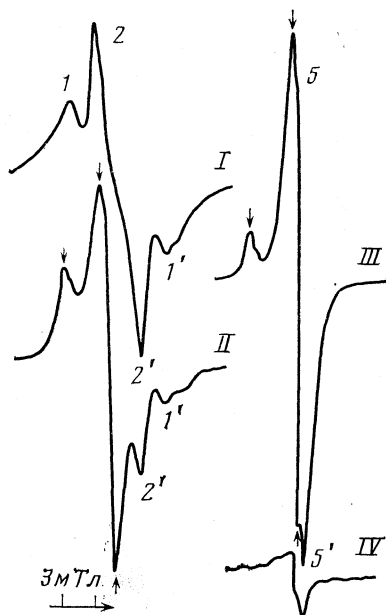


Рис. 5

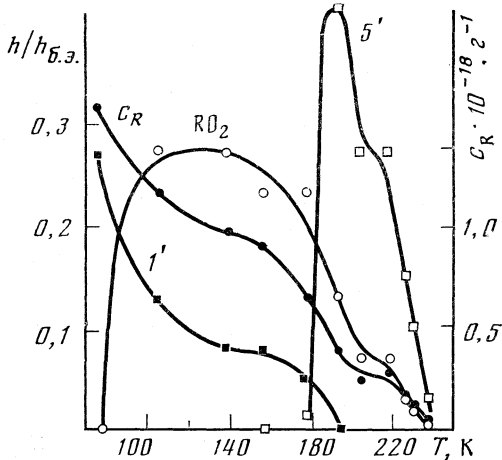


Рис. 6

Рис. 5. Спектры ЭПР облученного дозой 15,9 Мрад образца раствора HbO_2 в процессе термоотжига; I – 77 К ($h_{6.3}=128$ мм), II – 105 ($h_{6.3}=138$), III – 193 ($h_{6.3}=152$); IV – 238 К ($h_{6.3}=218$ мм). Вертикальными стрелками отмечены компоненты сигнала RO_2^{\cdot} .

Рис. 6. Изменение концентрации суммы радикалов c_R и приведенных интенсивностей компоненты ЭПР-спектров I' (R_1^{\cdot}), низкопольной компоненты сигнала RO_2^{\cdot} и компоненты $5'$ сигнала, близкого по параметрам к сигналу R_2^{\cdot} , в процессе термоотжига облученного образца раствора HbO_2 .

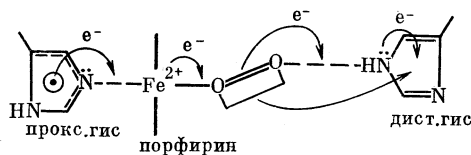
де 2, кроме того, превращение радикалов $R_1^{\cdot} \rightarrow R_2$, обнаруживаемое из спектров ЭПР в образце 1, не проявляется.

В области $\sim 135\text{--}150$ К, где в образце 2 осуществляется наиболее быстрое падение концентрации радикалов R_1^{\cdot} , концентрация $e_{\text{ст}}^-$ понижается незначительно. При $T \sim 150$ К на кривой зависимости $[e_{\text{ст}}^-]$ от T имеется резкий излом: дальнейшее повышение температуры приводит к ускоренной гибели $e_{\text{ст}}^-$. Примечательно, что именно при ~ 150 К намечается тенденция к стабилизации радикалов R_1^{\cdot} . Их концентрация начинает существенно падать лишь после того, как практически полностью исчезают $e_{\text{ст}}^-$ (при ~ 180 К). В связи с этим имеются основания полагать, что часть $e_{\text{ст}}^-$, приобретая подвижность при отжиге образца 2, способна генерировать радикалы R_1^{\cdot} , подтверждая тем самым анион-радикальную природу последних [2].

При термоотжиге облученного дозой 15,9 Мрад раствора HbO_2 картина изменения спектров ЭПР (рис. 5 и 6) резко отличается от наблюдаемой в случае образцов Hb^+ . Концентрация радикалов R_1^{\cdot} уменьшается вдвое уже при повышении температуры от 77 до 105 К. В том же интервале температур возникают и достигают своей максимальной концентрации радикалы со спектром ЭПР, типичным для радикалов перекисного типа, RO_2^{\cdot} .

В этом состоит кардинальное отличие процессов, происходящих при отжиге образца HbO_2 , от процессов в образцах Hb^+ , в которых радикалы RO_2^\cdot при термоотжиге не регистрируются. Концентрация суммы свободных радикалов в интервале 77–105 К падает лишь на $\sim 25\%$, подтверждая антибатность кривых для радикалов R_1^\cdot и RO_2^\cdot (рис. 6) и указывая тем самым на взаимосвязь гибели радикалов R_1^\cdot и образования радикалов RO_2^\cdot . Последний факт, а также отсутствие радикалов RO_2^\cdot при термоотжиге растворов Hb^+ , в которых O_2 присутствует лишь в водной матрице, дает право утверждать, что в образовании радикалов RO_2^\cdot принимают участие только молекулы O_2 , связанные с гемом в HbO_2 (концентрация которых в растворе к тому же на порядок выше концентрации O_2 в водной матрице).

Далее обнаружено, что образование радикалов типа RO_2^\cdot при термоотжиге водных растворов негемовых белков, облученных при 77 К, происходит лишь при достижении температур ~ 180 К [3], соответствующих началу структурного перехода во льду [4] и в замороженных водных растворах вследствие переориентации молекул воды. В связи с этим единственно возможным объяснением образования радикалов RO_2^\cdot представляется взаимодействие гемового O_2 со свободными радикалами, расположенными непосредственно вблизи активного центра гемоглобина. Таким радикалом, в частности, может быть анион-радикал проксимального гистидина (R_1^\cdot). Против данного утверждения то обстоятельство, что проксимальный гистидин и молекула O_2 разделены имеющим плотную упаковку железопорфирином. Поэтому следовало допустить, что O_2 диффундирует к анион-радикалу проксимального гистидина «в обход» порфиринового цикла. Более вероятным, с нашей точки зрения, объяснением образования радикалов RO_2^\cdot может быть предположение о том, что в интервале 77–105 К осуществляется перенос электрона от анион-радикала проксимального гистидина через ион железа и молекулу кислорода на дистальный гистидин с последующей миграцией молекулы O_2 к одному из атомов углерода электронного аддукта имидазольного цикла дистального гистидина, что можно схематично изобразить следующим образом:



Перенос электрона в соответствии с приведенной схемой облегчен тем, что в нем участвуют вакантные d -орбитали железа, π -орбиталь кислорода и n -электроны атомов азота. Движущим стимулом этой реакции может быть понижение энергии системы с неспаренным электроном в результате преимущественной локализации его на атомах кислорода в RO_2^\cdot . Энергия связи $\text{Fe}^{2+}-\text{O}_2$, по-видимому, является энергетическим барьером названной перегруппировки, который эффективно преодолевается уже при ~ 100 К. Нельзя также исключить полностью, что первично образующиеся при облучении радикалы R_1^\cdot по крайней мере частично представляют собой электронные аддукты дистального гистидина. Это предположение кажется нам менее правдоподобным вследствие более высокой электронной плотности в имидазольном цикле дистального гистидина по сравнению с проксимальным гистидином, но находится в согласии с данными работы [5], где утверждается, что первичным акцептором $e(aq)^-$ при импульсном радиолитическом жидкого раствора HbO_2 является именно дистальный гистидин.

Альтернативным объяснением образования радикалов $RO_2\cdot$ при низкой температуре может быть также одновременный перенос неспаренного электрона и кислорода на порфирин. Данная схема имеет то преимущество, что может объяснить последующее окисление железа (II), которое обычно наблюдают при облучении жидких растворов гемоглобина в аэробных условиях [6]. В этом случае при фиксации O_2 , например, на метиновой группе порфирина малое расстояние атомов кислорода от иона железа обеспечивает эффективный перенос электрона от железа к кислороду с образованием иона Fe^{3+} и гидроперекисного аниона. В случае образования радикала $RO_2\cdot$ с участием дистального гистидина подобная реакция кажется менее реальной. Однако возможность координации имидазола дистального гистидина с Fe^{3+} в Hb^+ [7, 8] все же допускает участие дистального гистидина в образовании радикалов $RO_2\cdot$ с последующим их восстановлением ионом железа (II) (возможно, после предварительного протонирования отрицательно заряженного центра в радикале R).

В интервале $\sim 105-150$ K концентрация радикалов $RO_2\cdot$ сохраняется приблизительно постоянной, и относительно медленное падение концентрации суммы радикалов определяется в основном лишь гибелью радикалов $R_1\cdot$. Дальнейшее повышение температуры способствует ускоренной гибели радикалов $RO_2\cdot$, что сопровождается более крутым падением концентрации суммы радикалов (рис. 6). Однако при $T \sim 190$ K эта крутизна несколько уменьшается в результате резкого нарастания концентрации радикалов, характеризующихся спектром ЭПР, имеющим близкие (или одинаковые) параметры с параметрами спектра радикала $R_2\cdot$ (компоненты 5, 5'). Поскольку начало появления нового сигнала приблизительно совпадает с ускорением гибели радикалов $R_1\cdot$ (170–180 K), а максимуму ее интенсивности практически соответствует та же температура, при которой завершается гибель $R_1\cdot$ (196 K), возникает предположение, что не связавшиеся с O_2 анион-радикалы $R_1\cdot$ полностью «переходят» в радикалы $R_2\cdot$. Это может осуществляться либо путем переноса неспаренного электрона с одного фрагмента на другой без нарушения химических связей, либо путем перемещения парамагнитного центра в результате расщепления какой-либо химической связи. Учитывая предполагаемую структуру $R_1\cdot$, а также результаты опытов по радиолизу гистидина [9], в которых среди преобладающих продуктов радиолиза были обнаружены продукты расщепления связи $C_\alpha-C_\beta-\alpha$ -аланин и серин, можно предположить аналогичные превращения и для радикалов $R_1\cdot$. Параметры спектров ЭПР, регистрируемых после исчезновения радикалов $R_1\cdot$ (рис. 5), указывают на то, что такими радикалами могли бы быть радикалы, в которых свободная валентность локализована на фрагменте с сопряженными π -связями или на атоме O.

Для уточнения характеристики радиационного воздействия на HbO_2 получены спектры в видимой области размороженного раствора HbO_2 , облученного при 77 K дозой 16 Мрад, и сравнены со спектрами необлученного образца той же концентрации (11%). Спектры регистрировались на спектрофотометре СФ-26 в капиллярах с диаметром $\sim 0,5$ мм. Растворы забирались в капилляры непосредственно после размораживания при минимальном воздействии на них внешней атмосферы. Несмотря на искажения спектров, обусловленные используемой методикой, существенное падение интенсивности полосы при 540 нм и рост поглощения в области 500 нм (рис. 7) качественно указывают на то, что в облученном растворе HbO_2 после размораживания имеет место заметное окисление гемового железа. После 10-кратного разведения образцов 0,065 М фосфатным буфером, pH 7,0 в аэробных условиях вновь зарегистрированные спектры (без искаже-

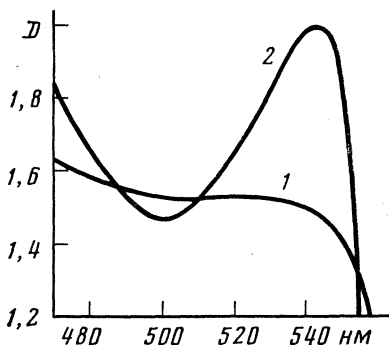


Рис. 7. Фрагмент спектров поглощения 11%-ных растворов HbO_2 в воде после размораживания (от 77 К); 1 — раствор, облученный дозой 16 Мрад при 77 К, 2 — необлученный раствор (см. текст)

ния) обнаружили падение интенсивностей полос при 540 и 576 нм и рост поглощения при 500 и 630 нм, а также сдвиг полосы Core от 414 к 408 нм с небольшим падением ее экстинкции. Соотношение $D_{576}/D_{540}=0,963$ в облученном образце позволило рассчитать содержание в нем окисленной формы ($\sim 80\%$). Отсутствие выраженных отклонений в спектре поглощения от типичного спектра высокоспиновой формы Hb^+ [10] свидетельствует против значительного образования гемихрома, т. е. Hb^+ с нарушениями в структуре порфирина. Следовательно, есть основания полагать, что обсуждаемый выше вклад порфирина в образование перекисных радикалов RO_2^\cdot по крайней мере невелик. В связи с этим более вероятным, с нашей точки зрения, предшественником радикалов RO_2^\cdot является электронный аддукт дистального гистидина. Возможность же окисления гемового железа перекисными органическими радикалами подтверждается наблюдениями, сделанными при радиационном окислении цитохрома с [11].

Из литературы известно [12], что при γ -облучении растворов HbO_2 при 77 К в присутствии гликоля образуются электронные аддукты типа $(\text{Fe}^{2+}-\text{O}_2)^\cdot$. В настоящей работе (без добавок гликоля) сигналы этих аддуктов зафиксированы не были, однако полностью исключить их образования мы не можем. В связи с этим нельзя исключить, что часть радикалов RO_2^\cdot при нагреве образцы от 77 до 105 К образуется за счет превращения названных аддуктов. Для выяснения данного вопроса и уточнения приведенной выше схемы образования RO_2^\cdot необходимы дополнительные исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мышкин А. Е., Шарпаты В. А. // Биофизика. 1986. Т. 31. С. 592.
2. Мышкин А. Е., Шарпаты В. А. // Там же. 1986. Т. 31. С. 752.
3. Sharpatyi V. A. // Stud. Biophys. 1968. В. 8. S. 187.
4. Chormley I. A. // J. Chem. Phys. 1956. V. 25. P. 599.
5. Raar A., van Lecuwen S. W., Rollema H. S. et al // FEBS Lett. 1977. V. 81. P. 111.
6. Амирагова М. И. // Радиационное поражение и восстановление структур и функций макромолекул. М.: Медицина, 1977. С. 109.
7. Yonetani T., Iizuka T., Waterman M. // J. Biol. Chem. 1971. V. 246. P. 7683.
8. Anusiem A. C. I., Beeststone J. C., Kushimo J. B., Osho A. A. // Arch. Biochem. Biophys. 1976. V. 175. P. 138.
9. Савич А. В. // Радиационное поражение и восстановление структур и функций макромолекул. М.: Медицина, 1977. С. 23.
10. Barron E. B. G., Jonson P. // Rad. Res. 1956. V. 5. P. 290.
11. Амирагова М. И. // Радиобиология. 1972. Т. 12. С. 578.
12. Symons M. C. R., Petersen R. L. // Proc. Roy. Soc. Ser. B. 1978. V. 201. P. 285.

Академия наук СССР
Институт химической физики
им. Н. Н. Семенова
Москва

Поступила в редакцию
3.VII.1986

УДК 577.3

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ НЕКОТОРЫХ КОМПЛЕКСОНОВ НА ДИНАМИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ ВЕЗИКУЛ ЛЕЦИТИНА МЕТОДОМ ПРОТОННОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Бабушкина Т. А.

Исследовано взаимодействие комплексонов с модельными мембранами яичного лецитина методом протонной спин-решеточной релаксации и лантанидного сдвигающего реагента. Показано, что изученные комплексоны увеличивают жесткость модельных мембран, а их влияние на структуру везикул яичного лецитина зависит от строения хелатообразующих групп комплексонов.

Проблема физиологической активности соединений на современном уровне не может быть понята и решена без физико-химических и биофизических исследований молекулярных механизмов действия веществ. Метод протонного магнитного резонанса (ПМР) достаточно давно применяется для исследования взаимодействия малых молекул с биополимерами и биомембранами (см., например, [1–7]). Наиболее широко в качестве модельных мембран используют везикулы озвученного яичного лецитина (ЯЛ) или других фосфолипидов, которые представляют собой везикулы малого размера. В везикулы ЯЛ успешно вводятся различные компоненты, в том числе мембранные белки. Кроме того, спектры ЯМР озвученного ЯЛ содержат хорошо разрешенные пики, отнесение которых известно.

подавляющее большинство веществ, для которых изучалось взаимодействие с мембранами, относится к антибиотикам [2, 3, 8]. Рассматривались также взаимодействия с перфторированными соединениями, используемыми в качестве кровезаменителей [5], с некоторыми липонопочечными соединениями [9], ретиналом и витамином А [7], лизоцимом [10] и т. д. Нас интересовало взаимодействие с мембранами комплексонов различного строения и их влияние на конформацию и ионную проницаемость мембран.

В качестве комплексонов были выбраны ароматические производные аминокислот (2,4,6-триметилфенилкарбамоилиминодиуксусная кислота (мезида), 2,4,6-триметил-5-бромфенилкарбамоилиминодиуксусная кислота (броммезида), 4-*n*-бутилфенилкарбамоилиминодиуксусная кислота (бутилида)), а также фосфорсодержащие комплексообразователи (окса-*бис*-(этиленнитрило)тетраметиленфосфоновая кислота (оксабифор) оксиэтилендидифосфонат натрия (I), 4-хлорстиролдифосфонат натрия (II)). Комплексоны этих лигандов с радионуклидами используются как радиофармацевтические препараты в медицинской диагностике; известно также влияние дифосфонатов на солевой обмен в организме [11]. Отметим, что хелатообразующие группы имеют в своем скелете атомы $-O_2CCNCCO_2^-$ (мезида, броммезида, бутилида), ${}^2-O_3PCNCP O_3^{2-}$ (оксабифор) и ${}^2-O_3PCPO_3^{2-}$ (I, II).

В данной работе для определения места расположения комплексов, инкорпорированных в бислои лецитиновых везикул, и их влияния на динамическую структуру мембран изучалась спин-решеточная релаксация протонов лецитина, а изменение проницаемости мембраны для редкоземельных ионов исследовалось по расщеплениям в спектрах ПМР мембраны.

Экспериментальная часть

Для получения водной дисперсии ЯЛ спиртовой раствор фосфолипида лиофилизировали под вакуумом и сухой остаток суспензировали в растворе тяжелой воды. Дисперсию липида озвучивали с помощью УЗДН-1 на частоте 22 кГц с максимальной мощностью при 4° С. Общее время озвучивания было равно 20 мин [12]. Спектры ПМР измеряли на следующий день после озвучивания. Значение pH изучаемых растворов равно $7,0 \pm 0,2$. Общая концентрация ЯЛ ~6%, концентрация комплексонов в растворе везикул ЯЛ составляла 0,001 М, концентрация соли $\text{PrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — 0,002 М. Времена спин-решеточной релаксации T_1 измеряли на спектрометре XL-100, работающем в импульсном режиме, с последовательностью импульсов $180^\circ - \text{HSP} - t - 90^\circ$, в рамках стандартной программы SSFT. Величина задержки между импульсами варьировалась от 0,3 T_1 до 1,2 T_1 . Расщепления пиков в спектрах ПМР лецитина в присутствии ионов Pr^{3+} измеряли на спектрометре WM-250. Комплексоны вводили в водный раствор уже озвученного ЯЛ, а ионы Pr^{3+} — после введения комплексонов.

Обсуждение результатов

Спин-решеточная релаксация протонов ЯЛ. Известно, что в спектре ПМР водного раствора озвученного ЯЛ содержатся три интенсивных сигнала-синглета: от протонов конечного метила (0,84 м.д.), метиленовых групп углеводородных цепей (1,24 м.д.) и сигнал от протонов $\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3$ холиновых групп внутренних и внешних монослоев (3,12 м.д.). Химические сдвиги измерены от внутреннего стандарта (ДСС). Эти три сигнала могут достаточно хорошо характеризовать изменение динамики движения молекул везикул. В настоящее время установлено [13], что в везикулах озвученного ЯЛ движение фосфолипидных молекул анизотропно, а времена корреляции движений в таких везикулах делятся на две группы: относительно короткие (10^{-10} – 10^{-11} с) и более длинные ($\geq 10^{-8}$ – 10^{-9} с) [14]. Поэтому интерпретация изменений спин-решеточной релаксации не является полностью однозначной. Однако уменьшение скорости движения молекул во всяком случае приводит к уменьшению времени спин-решеточной релаксации.

Данные табл. 1 показывают, что при малой концентрации ароматических иминодиуксусных кислот (ФИДА) уменьшается фрагментарная подвижность углеводородных цепей, особенно в области полярных групп ЯЛ, и соответственно уменьшается время T_1 . Релаксация протонов концевых метилов не меняется. Это означает, что ФИДА встраиваются в гидрофильную область наружного монослоя везикулы. Уменьшение фрагментарной подвижности молекул фосфолипида в везикулах ЯЛ под влиянием комплексонов указывает на увеличение жесткости мембран.

Малая концентрация оксабифора практически не влияет на времена релаксации протонов везикул ЯЛ. По-видимому, комплексон располагается на поверхности везикулы, не встраиваясь внутрь наружного монослоя.

Времена спин-решеточной релаксации T_1 протонов яичного лецитина (6 масс.%) и их относительные изменения в присутствии 0,001 М различных комплексонов (T'_1/T_1)

Протон	T_1 , с	Мезида	Броммезида	Бутилида	Оксабиффор	I	Спирт	Спирт+мезида	Спирт+I
$\overset{+}{N}(CH_3)_3$	0,378	0,76	0,81	0,78	1,02	0,91	0,85	0,77	1,00
(CH_2)	0,493	0,88	0,94	1,04	0,91	0,88	0,83	0,79	0,93
CH_3	0,787	1,03	1,03	1,11	0,96	0,88	0,74	0,77	0,77

Таблица 2

Значения $I_{отн}$ и $\Delta\delta_H$ при различных концентрациях ионов Pr^{3+} и комплексонов

Комплексон	$I_{отн}$	[Pr^{3+}], М					
		0,001	0,002	0,003	0,001	0,002	0,003
		[K]=0,001 М			[K]=0,002 М		
—	1,16	23	28	32	—	—	—
Мезида	1,35	13	14,3	7,0	15,8	22,0	22,0
Броммезида	1,32	28,3	12,0	21,0	30	14,7	22,0
Бутилида	1,36	11,8	4,8	9,9	20,6	8,6	4
Оксабиффор	0,92	<4	9,3	14,7	—	—	—
I	0,73	7,3	23,9	29,8	—	—	—
II	0,53	6,8	27,6	29,3	—	—	—

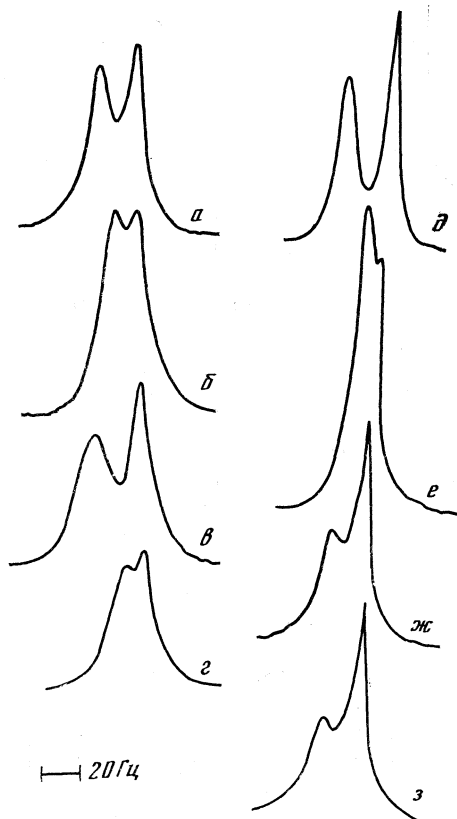
Обозначения, $I_{отн} = I/I_0$, где I_0 — основной сигнал от протонов группы $N(CH_3)_3$ в везикулах ЯЛ, I — сигнал, смещенный под влиянием Pr^{3+} при добавлении комплексонов (K); $\Delta\delta_H$ — расщепление между этими сигналами, Гц.

В той же концентрации дифосфонат I проникает гораздо глубже в наружный слой везикулы. Подобно спирту, этот комплексон меняет подвижность протонов даже концевых метильных групп, по всей видимости, за счет взаимодействия с гидрофобной липидной цепью. Увеличение концентрации инкорпорированных комплексонов делает указанные закономерности более очевидными.

Любопытно отметить, что этиловый спирт и I взаимно «гасят» свое влияние на ЯЛ; их совместное присутствие сравнительно мало влияет на время релаксации протонов ЯЛ. Спирт и мезида совместно усиливают свое влияние на подвижность молекул в везикулах ЯЛ, тем самым подтверждая предположение о различии их локализации в липидном монослое везикулы.

Влияние ионов Pr^{3+} на спектры ПМР везикул ЯЛ с комплексонами. Изучение сдвигов сигналов ЯМР протонов мембран под влиянием ионов редкоземельных металлов (РЗМ) впервые было предложено В. Ф. Быстрым [15]. Ионы РЗМ (в нашем случае Pr^{3+}) служат в этой методике в качестве транспортных ионов и одновременно как парамагнитные ионы-зонды. Вследствие псевдоконтактного взаимодействия N-метильных протонов холиновых групп фосфолипидных молекул на границе с водной фазой, содержащей ионы Pr^{3+} , их ПМР сигнал сдвигается в слабое поле.

Возникают два сигнала от протонов $\overset{+}{N}(CH_3)_3$, соответствующих внутренним и внешним (мечеными ионами Pr^{3+}) слоям везикулы. Известно, что



Сигналы ПМР метильных протонов холинных групп везикул озвученного лецитина в растворе D_2O (6 масс.%) в присутствии ионов Pt^{3+} в концентрации 0,001 ($a-g$) и 0,002 М ($д-з$) при добавлении комплексов в концентрации 0,001 М; $a, д$ — исходный лецитин, $б$ — с мезидой, $в$ — броммезидой, $г$ — бутилидой, $е$ — оксабиформом, $ж$ — I, $з$ — II

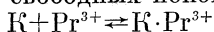
величина сдвига $\Delta\delta_H$ при данной концентрации ЯЛ и ионов РЗМ связана с конформацией холиновых головок [16]. Важной характеристикой предложенной методики является отношение интенсивностей сдвинутого и основного сигналов ($I_{отн} = I/I_0$). Уменьшение этого отношения означает уменьшение фракции ЯЛ, доступной для взаимодействия с ионами РЗМ. Используя величину $I_{отн}$ в предположении одинаковой плотности упаковки наружного и внутреннего слоев везикулы, можно оценивать диаметр везикулы [17].

На рисунке представлены сигналы ПМР метильных протонов холинных групп ЯЛ при добавлении различных комплексов (К) и в присутствии ионов Pt^{3+} . В табл. 2 приведены значения $I_{отн}$ и $\Delta\delta_H$ для ЯЛ при разной концентрации комплексов, введенных в ЯЛ, и разной концентрации ионов Pt^{3+} . Особенность исследуемых в настоящей работе веществ, взаимодействующих с везикулами, в том, что они представляют собой не нейтральные молекулы, а отрицательно заряженные комплексоны, которые могут взаимодействовать с ионами Pt^{3+} , уменьшая число ионов, достигающих поверхности везикулы¹.

Следует учесть, что в растворе существует несколько динамических процессов связывания различных ионов друг с другом и с везикулами ЯЛ, которые имеют разные константы скорости и равновесия. В результате может образовываться структура ЯЛ·К· Pt^{3+} , для которой расщепление

¹ В последнее время появились работы, в которых методом ПМР исследуются процессы связывания с мицеллами органических противоионов [18, 19].

сигнала ПМР протонов полярных головок должно быть другое, чем в структуре ЯЛ·Pr³⁺. Убыль свободных ионов Pr³⁺ за счет процесса



может привести к тому, что большая концентрация комплексона K, значительно меняя структуру поверхности везикулы (по данным о T_i), в то же время уменьшает до нуля Δδ_н даже при значительной концентрации Pr³⁺. Это заметно для концентрации 0,002 М фосфорорганических комплексонов и для 0,01 М мезиды и броммезиды. Тот же процесс приводит не к монотонному увеличению расщепления Δδ_н с увеличением концентрации Pr³⁺, а к минимуму на зависимости Δδ_н от концентрации Pr³⁺ для ЯЛ, модифицированного ФИДА (см. табл. 2).

Параметр I_{отн} является более стабильной величиной, чем Δδ_н при изменении концентрации комплексонов. Добавление ФИДА к озвученному ЯЛ несколько увеличивает I_{отн} по сравнению с наблюдаемым для исходного ЯЛ; добавление оксабифора мало влияет на него, а добавление I и II значительно его уменьшают. Это согласуется со следующими представлениями. ФИДА уменьшают размеры везикул до величин, близких к диаметру — 48—50 нм (первоначальный диаметр везикул ЯЛ 65—68 нм), за счет более жесткой упаковки фосфолипидных молекул; возможно также увеличение проницаемости мембраны, поскольку в некоторых экспериментах наблюдалось небольшое расщепление сдвинутого сигнала вследствие различной упаковки полярных головок фосфолипидных молекул внешнего и внутреннего слоев везикулы. Оксабифор значительно экранирует полярные группы везикул ЯЛ, уменьшая к ним доступ ионов Pr³⁺; I и II не только экранируют холиновые головки фосфолипидных молекул от парамагнитного действия ионов Pr³⁺, но и конкурируют с ними за место взаимодействия на поверхности везикул.

Автор выражает свою признательность В. Ф. Золину и Л. Г. Кореневой за обсуждение проблемы и результатов работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Roberts G. C. K., Jardetzky O. // Adv. Protein Chem. 1970. V. 24. P. 448.
2. Ландау М. А. Молекулярные механизмы действия физиологически активных соединений. М.: Наука, 1981. Гл. 3. С. 126—146.
3. Ting D. Z., Hagan P. S., Chan S. I. et al. // Biophys. J. 1981. V. 34. P. 189.
4. Kurado Y., Kitamura K. // J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 1.
5. Kong C. F., Fung B. M., O'Rear E. A. // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 4386.
6. Kelusky F. C., Beulanger Y., Schreier S., Smith I. C. P. // Biochim. Biophys. Acta. 1986. V. 856. P. 85.
7. Inoue Y., Hanafusa Y., Toda M. et al. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1982. V. 55. P. 540.
8. Grandjean J., Laszle P. // J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 1472.
9. Menger F. M., Carnahan D. W. // Ibid. 1986. V. 108. P. 1297.
10. Шануро Ю. И. // Магнитный резонанс в биологии и медицине. Черноголовка, 1981. С. 98—99.
11. Архипова О. Г., Юрьева Э. А., Дятлова Н. М. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1984. Т. 29. № 3. С. 76.
12. Barenholz Y., Gibbs D., Litman B. J. et al. // Biochemistry. 1977. V. 16. P. 2806.
13. Seiter C. H. A., Chan S. I. // J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 95. P. 7541.
14. Kreen P. R., Kaineshe M., Chan S. I. // Biochim. Biophys. Acta. 1976. V. 435. P. 282.
15. Бергельсон Л. Д., Барсуков Л. И. и др. // Докл. АН СССР. 1970. Т. 194. С. 708.
16. Lichtenberg D., Amselem S., Tamir I. // Biochemistry. 1979. V. 18. P. 4169.
17. Berden J. A., Barcer R. W. et al. // Biochim. Biophys. Acta. 1975. V. 375. P. 186.
18. Stilbs P., Arvidson G., Lindbom G. et al. // Chem. Phys. Lipids. 1984. V. 35. P. 299.
19. Jansson M., Stilbs P. // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 4868.

ПРЮЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 546.48'19

ТЕНЗИМЕТРИЧЕСКОЕ СКАНИРОВАНИЕ ОТКЛОНЕНИЯ ОТ СТЕХИОМЕТРИИ В ДИАРСЕНИДЕ КАДМИЯ

*Нитан Г. Д., Гринберг Я. Х., Лазарев В. Б.,
Зельвенский М. Я.*

Методом тензиметрического сканирования поверхностей солидуса и пара исследовано отклонение от стехиометрии в CdAs_2 . Показано, что максимальная ширина области гомогенности составляет $\sim 0,01$ ат.%. Установлено, что плоскость стехиометрического состава касается однофазного объема $\text{CdAs}_{2-\delta}$, и стехиометрический CdAs_2 представляет собой смесь двух фаз — $\text{CdAs}_{2-\delta}$ и кристаллического мышьяка. Рассчитаны парциальные термодинамические функции смешения компонентов в $\text{CdAs}_{2-\delta}$. Проведен анализ погрешностей определения составов кристаллической и паровой фаз в равновесии $\text{CdAs}_{2-\delta}$ — пар.

Диарсенид кадмия CdAs_2 — один из наиболее перспективных полупроводников $A^{IV}B^V$ благодаря сильной анизотропии физических свойств [1]. Фазовая P — T — x -диаграмма системы кадмий — мышьяк исследована подробно в работах [2—4], где, в частности, приведены проекции границ области равновесия кристаллической фазы на основе CdAs_2 с насыщенным паром.

В данной работе сообщаются результаты сканирования поверхностей солидуса S и пара V в равновесии $S(\text{CdAs}_2)V$ методом статической тензиметрии. Экспериментальная установка, синтез, идентификация образцов и процесс измерений давления пара подробно описаны в предыдущих публикациях [2—4]. Основные экспериментальные данные приведены в работе [5].

Для определения сопряженных составов кристаллической фазы x_s и пара x_v из измеренного общего давления пара P в равновесии $S(\text{CdAs}_2)V$ вычисляли парциальные давления. Из них рассчитывали аналитический состав пара x_v и массы компонентов (кадмия и мышьяка), перешедшие в пар в результате нагревания образца в замкнутом объеме v до температуры T . Вычитая массы компонентов в парах из масс исходных веществ, получали состав кристалла x_s , сопряженный с составом x_v . Поскольку известно [6], что при нагревании CdAs_2 в пар переходят оба компонента без образования гетероатомных молекул, то уравнения для расчета составов x_s и x_v в атомных долях мышьяка имеют следующий вид:

$$x_s = [N(\text{As}) - n(\text{As})] / \{ [N(\text{Cd}) + N(\text{As})] - [n(\text{Cd}) + n(\text{As})] \}, \quad (1)$$

$$x_v = n(\text{As}) / [n(\text{Cd}) + n(\text{As})]. \quad (2)$$

Здесь $N(i)$ и $n(i)$ — количества грамм-атомов кадмия и мышьяка в исходном образце и в парах соответственно. В области давлений, в которой справедлив закон Дальтона, величины $n(i)$ можно определить по формулам

$$n(\text{Cd}) = P(\text{Cd})v/RT, \quad (3)$$

$$n(\text{As}) = [2P(\text{As}_2) + 4P(\text{As}_4)]v/RT. \quad (4)$$

Таким образом, тензиметрическая задача об определении сопряженных составов x_s и x_v сводится к расчету трех парциальных давлений — Cd , As_2 и As_4 , для чего необходимы три независимых уравнения. Первое — это уравнение общего давления пара, измеряемое при каждой температуре:

$$P = P(\text{Cd}) + P(\text{As}_2) + P(\text{As}_4). \quad (5)$$

Второе — соотношение между $P(\text{As}_2)$ и $P(\text{As}_4)$, определяемое константой равновесия

$$K_1 = P^2(\text{As}_2)/P(\text{As}_4). \quad (6)$$

реакции $\text{As}_4 = 2\text{As}_2$, которую можно вычислить при каждой температуре из табулированных термодинамических функций As_2 и As_4 [7, 8]. В качестве третьего уравнения была использована связь между парциальными давлениями Cd и As_4 , определяемая энергией Гиббса ΔG кристаллической фазы CdAs_2 , $\Delta G = RT \ln[a(\text{Cd})a^\alpha(\text{As})]$, где $\alpha = x_s/(1-x_s)$. Известно (см., например, [9]), что для кристаллов с небольшим отклонением от стехиометрии (<1 ат.%) величина $\Delta G = \sim \text{const}$ при $T = \text{const}$. Поэтому можно принять, что во всей области гомогенности CdAs_2 при фиксированной температуре

$$P(\text{Cd})P^{\alpha/4}(\text{As}_4) = \text{const} = K_2, \quad (7)$$

так как давления насыщенных паров Cd и As_4 над чистыми элементами зависят только от температуры.

Для практических расчетов с применением уравнения (7) использовали результаты работы [6], в которой константа K_2 получена в широком температурном интервале для фазы CdAs_2 с максимальным отклонением от стехиометрии по кадмию и параметром $\alpha = 2$. Систему уравнений (1)–(7) решали в каждой экспериментальной точке (P, T) , в результате чего определяли соответствующие ей составы x_s и x_v . Для полной термодинамической характеристики фазы CdAs_2 были получены изотермы и изоконцентраты парциальных давлений в пределах области гомогенности CdAs_2 . С этой целью точечные решения системы уравнений (1)–(7) для каждой экспериментальной кривой аппроксимировали с помощью полиномов вида $T = \sum_j a_j x^j$, $x = \sum_n b_n T^n$ и $\lg P(i) = \sum_l c_l T^l$, полу-

чая таким образом в аналитическом виде проекции кривых давления пара на плоскости $T-x$ и $P(i)-T$.

Оптимальную степень полинома и коэффициенты при аргументах определяли статистическими методами с использованием программ математического обеспечения ЭВМ ЕС 1060 (ВЦ ИОНХ АН СССР). Из аппроксимаций $P(i) = f(T)$ и $T = \varphi(x_s)$ были получены изоконцентраты парциальных давлений Cd и As_4 , приведенные в табл. 1 для всей изученной области составов. Из этих температурных зависимостей, выведенных стандартным методом наименьших квадратов, вычислены активности кадмия и мышьяка в фазе CdAs_2 , для чего использованы давления насы-

Изоконцентраты парциальных давлений ($\lg P$ [Па] = $A - B/T$), активностей ($\lg a = A' - B'/T$) и парциальных функций смешения (ΔH^m , кДж/моль; ΔS^m , Дж/(моль·К)) компонентов в $\text{CdAs}_{2-\delta}$

x_S , ат. % As	A	B	-A'	B'	$-\Delta H^m$	ΔS^m	A	B	A'	B'	$-\Delta H^m$	$-\Delta S^m$
	Кадмий						Мышьяк					
66,6605	9,9	6100	1,04	300	5,9	19,9	15,2	9400	0,34	400	7,8	6,5
66,6615	10,2	6400	0,75	650	12,2	14,4	14,6	8800	0,19	250	4,7	3,7
66,6625	9,8	6100	1,16	350	6,2	22,2	15,4	9400	0,4	400	7,8	7,8
66,6635	10,1	6400	0,86	650	12,2	16,5	14,8	8800	0,25	250	4,8	4,8
66,6645	9,8	6200	1,16	400	8,1	22,2	15,5	9300	0,41	350	7,0	7,9
66,6655	9,9	6400	0,98	550	11,0	18,8	15,1	8900	0,32	300	5,5	6,1

Таблица 2

Границы области гомогенности $\text{CdAs}_{2-\delta}$ (x_S) и сопряженные составы пара (x_V)

T, K	x_S , ат. % As	x_V , ат. % As	T, K	x_S , ат. % As	x_V , ат. % As
Максимальная растворимость кадмия			Максимальная растворимость мышьяка ³		
809,01 ¹	66,659±0,0006	96,9±1,9	701,45	66,662±0,0006	99,7±3,60
872,35 ¹	66,658±0,0007	97,3±0,3	774,7	66,667±0,0007	99,8±0,40
885,05 ²	66,657±0,0009	99,5±0,1	806,65	66,666±0,0006	99,8±0,20
891,25 ²	66,657±0,0006	99,3±0,2	819,65	66,666±0,0007	99,8±0,16
896,85 ²	66,658±0,0010	99,8±0,1	853,25	66,662±0,0010	99,8±0,06
900,5 ⁴	66,660±0,0010	99,6±0,1	862,65	66,663±0,0010	99,8±0,06
900,5 ⁵	66,607	100	880,65	66,664±0,0011	99,9±0,05

Примечание. 1 — равновесие ($\text{Cd}_3\text{As}_2 + \text{CdAs}_2 + \text{V}$), 2 — ($\text{L} + \text{CdAs}_2 + \text{V}$), 3 — ($\text{CdAs}_2 + \text{As} + \text{V}$), 4 — $T^{\text{МАКС}}$ ($\text{CdAs}_{2-\delta}$), 5 — расчет в предположении $P(\text{Cd}) = 0$.

щенных паров Cd и As₄ над чистыми веществами по данным [7, 8, 10]. В табл. 1 приведены также парциальные термодинамические функции смешения для каждой изоцентра, вычисленные общепринятым методом.

Для получения изотерм парциальных давлений использовали аналитический вид проекций $P(i) = f(T)$ и $x_S = \psi(T)$. В качестве примера на рис. 1 показаны две изотермы парциальных давлений Cd и As₄ при $T = 800$ и 820 К.

Решение системы уравнений (1)–(7) в каждой тензиметрической точке (P, T) дает пару сопряженных составов кристаллической и паровой фаз x_S и x_V . Поэтому вся совокупность экспериментальных точек позволяет получить два взаимно однозначных множества $\{P, T, x_S\}$ и $\{P, T, x_V\}$ сканирующих точек, принадлежащих поверхностям солидуса и пара. В результате такого тензиметрического сканирования было воссоздано пространственное расположение самих поверхностей, а следовательно, и ограниченных ими однофазных объемов S и V в равновесии S (CdAs_2) V.

На рис. 2 и в табл. 2 приведены данные по T - x -проекции поверхностей солидуса и пара, определяющие границы области гомогенности CdAs_2 . Температуры на линиях солидуса и пара определяли решением

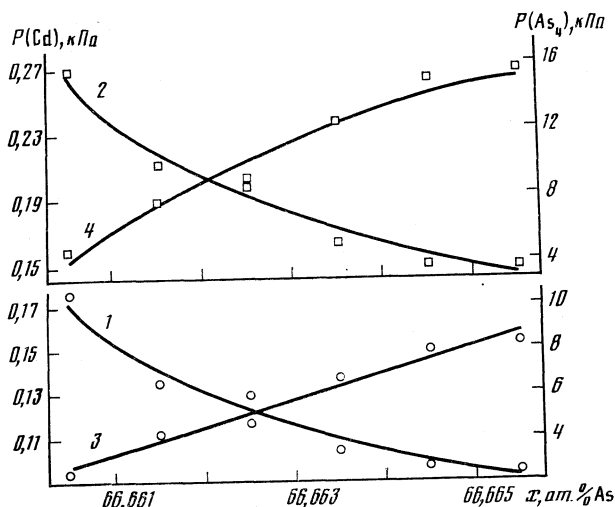


Рис. 1. Изотермы парциальных давлений Cd (1, 2) и As_4 (3, 4) при 800 (1, 3) и 820 К (2, 4) в области гомогенности $CdAs_{2-6}$

систем уравнений

$$\begin{cases} \lg P(As_i) = f_1(T), \\ \lg P(As_i) = f_2(T), \end{cases}$$

где функции f_1 относятся к каждой тензиметрической кривой в равновесии $S(CdAs_2)V$, а функции f_2 — к трехфазному равновесию $S(Cd_3As_2) \cdot S(CdAs_2)V$ или $S(CdAs_2)S(As)V$. В этих расчетах использовали результаты [6] по равновесию $S(Cd_3As_2)S(CdAs_2)V$ и экспериментальные данные [2, 3] по равновесию $S(CdAs_2)S(As)V$.

Составы x_s и x_v , соответствующие найденным таким образом температурам, находили из аппроксимационных полиномов $x_s = \psi(T)$, описывающих в аналитическом виде проекции тензиметрических кривых на плоскость $T-x$. Из табл. 2 и рис. 2 следует, что максимальная ширина области гомогенности $CdAs_2$ составляет $\sim 0,01$ ат.%, причем плоскость, соответствующая стехиометрическому составу $CdAs_2$, лишь касается однофазного объема, и, таким образом, стехиометрический $CdAs_2$ представляет собой двухфазную смесь $CdAs_{2-6}$ с мышьяком. Паровая фаза в равновесии ($Cd_3As_2 + CdAs_2$ — пар), как видно из табл. 2, содержит ~ 97 ат.% As. После плавления эвтектики пар обогащается мышьяком до $x_v > 99$ ат.%. При максимальной температуре плавления фазы $CdAs_{2-6}$ она находится в равновесии с жидкостью L и паром состава $x_v = 99,6$ ат.% As, а в равновесии $S(CdAs_2)S(As)V$ паровая фаза представляет собой практически чистый мышьяк.

Из вида изотерм парциальных давлений Cd и As_4 (рис. 1) следует, что в области гомогенности $CdAs_{2-6}$ отсутствует упорядочение дефектов. В то же время, анализ зависимостей активности кадмия и мышьяка от состава фазы $CdAs_{2-6}$ в рамках моделей статистически распределенных электронейтральных невзаимодействующих [11] и попарно взаимодействующих дефектов [12] показал, что ни та, ни другая модель адекватно экспериментальные результаты не описывает.

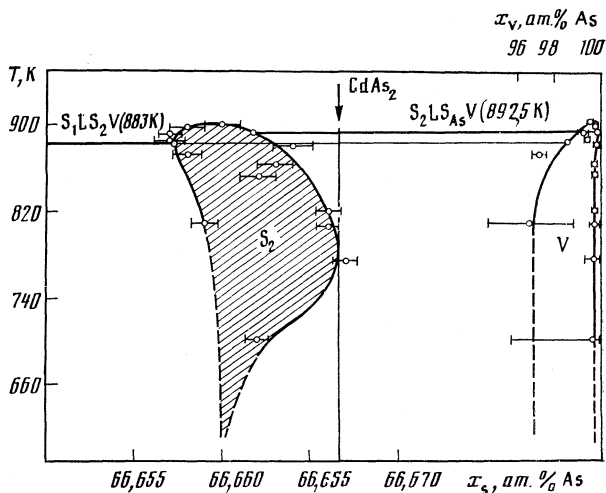


Рис. 2. T - x -проекция области гомогенности $CdAs_{2-\delta}$ и линии пара в трехфазных равновесиях S_1S_2V , LS_2V , S_2LV , $S_2S(As)V$, где $S_1=Cd_3As_2$, $S_2=CdAs_2$, $S(As)$ = кристаллический As, L = жидкость, V = пар

Поскольку область гомогенности $CdAs_2$ составляет всего $\sim 0,01$ ат.%, важное значение приобретает оценка доверительных интервалов для величин x_s и x_v . Погрешности в составах x_s , найденных путем решения системы уравнений (1)–(7), определяются двумя группами факторов: ошибками эксперимента и приближениями, связанными с уравнением (7). Расчеты с применением закона накопления ошибок показали, что погрешности Δx_s существенно зависят от условий проведения эксперимента и области измерений (P, T). Для повышения надежности результатов эксперименты проводили в широком интервале отношений массы образцов к объему реакционного пространства (от 0,05 до 1,1 г/мл) при составах сплавов от 66,7 до 68,1 ат.% As. Типичные величины Δx_s представлены в табл. 2 для границ области гомогенности $CdAs_{2-\delta}$ и определяются в основном погрешностями взвешивания. Ошибки в измерениях объема, давления и температуры влияют на Δx_s значительно меньше (на 1–2 порядка), а неопределенности в константах K_1 и K_2 — еще на 1–2 порядка меньше.

В уравнении (7), как было отмечено ранее, для упрощения расчетов было принято $\alpha=2$. Очевидно, что даже при области гомогенности $CdAs_2$ в 1 ат.% значение $\alpha=2\pm 0,04$ и, как показали расчеты, такое отклонение от $\alpha=2$ изменяет величину константы K_2 не более чем на 10^{-1} – $10^{-2}\%$, что пренебрежимо мало в сравнении с собственными погрешностями величины K_2 [6]. Предположение о постоянстве ΔG при $T=\text{const}$ в пределах области гомогенности кристаллической фазы строгой количественной основы не имеет. Можно лишь полагать, что, судя по виду изотерм парциальных давлений Cd и As₄ (рис. 1), интегральная энергия Гиббса при максимальном отклонении от стехиометрии, составляющем всего $\sim 0,01$ ат.%, не выйдет за пределы величины, соответствующей доверительному интервалу константы K_2 в работе [6].

Погрешности Δx_v в составе пара также зависят от P, T, X -области измерений, что следует из табл. 2. И хотя точность оценок состава пара меньше, чем для состава кристалла, она оказалась достаточной для определе-

ния координат линии пара в трехфазных равновесиях CdAs_2 с Cd_3As_2 , жидкостью и кристаллическим мышьяком (рис. 2). Отметим, что, несмотря на небольшую (1–2%) концентрацию кадмия в парах, пренебрегать им в расчетах состава x_s по уравнению (1) оказалось нельзя: это может привести, как показали вычисления, к изменениям в значениях x_s , достигающим нескольких сотых ат.%, т. е. не только количественно, но даже качественно исказить положение однофазного объема $\text{CdAs}_{2-\delta}$ в P – T – x -фазовом пространстве (см. табл. 2).

ЛИТЕРАТУРА

1. Лазарев В. Б., Шевченко В. Я., Гринберг Я. Х., Соболев В. В. Полупроводниковые соединения группы $A^{III}B^V$. М.: Наука, 1978.
2. Нипан Г. Д., Гринберг Я. Х., Лазарев В. Б. // Журн. неорган. химии. 1982. Т. 27. С. 1788.
3. Nipan G. D., Greenberg J. H., Lazarev V. B. // Material Res. Bull. 1985. V. 20. P. 1115.
4. Нипан Г. Д., Гринберг Я. Х., Лазарев В. Б. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1987. Т. 23. С. 1423.
5. Нипан Г. Д., Гринберг Я. Х., Лазарев В. Б. Деп. ВИНТИ. В печати.
6. Нипан Г. Д., Гринберг Я. Х., Лазарев В. Б. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. В печати.
7. Термические константы веществ: Справочник/Под ред. В. П. Глушко. Вып. 3. М.: ВИНТИ, 1968.
8. Rau H. // J. Chem. Thermodynam. 1975. V. 7. P. 27.
9. Свелли Р. А. Термодинамика твердого состояния. М.: Металлургия, 1968.
10. Hultgren R., Orr P., Anderson P., Kelley K. Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys. N. Y.: Wiley, Inc., 1963.
11. Libowitz G. G., Lightstone J. B. // J. Phys. Chem. Solids. 1967. V. 28. P. 1145.
12. Libowitz G. G., Lightstone J. B. // Ibid. 1969. V. 30. P. 1025.

Академия наук СССР
Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Москва

Поступила в редакцию
27.I.1988

УДК 543.544

ТЕОРИЯ ПРОТОЧНОГО ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ В КООКСИАЛЬНОМ КАНАЛЕ

Угрозов В. В., Максимычева М. А., Золотарев П. П.

Рассмотрена теоретическая модель процесса проточного фракционирования (ПФ) в кольцевом зазоре между двумя коаксиальными цилиндрами. Показано, что использование в качестве канала ПФ кольцевого зазора вместо плоского щелевого зазора может привести к существенному повышению эффективности и разрешающей способности метода ПФ в случае, если поперечная сила направлена к внутреннему цилиндру.

В последние годы рядом исследователей [1–6] довольно интенсивно исследуются аналитические возможности проточного фракционирования (ПФ) в поперечных полях различной физической природы, позволяющего анализировать высокомолекулярные соединения в широком интервале молекулярных масс. Основная идея ПФ заключается в следующем. Исследуемая смесь веществ вводится в ламинарный поток жидкого носителя, протекающий в полой канале щелевой формы. Перпендикулярно направлению потока прикладывается поле той или иной физической природы (поле силы тяжести, центробежное, электрическое поле, поле градиента температуры) или создается поперечный гидродинамический поток. Под действием приложенного поля молекулы исследуемого вещества перераспределяются по сечению колонки. Вследствие неоднородности распределения скоростей потока по сечению полого капилляра, компоненты смеси, имеющие различные функции распределения концентрации по сечению, двигаются по колонке с разными скоростями и выходят в разное время, т. е. разделяются.

В большинстве работ по ПФ рассматриваются щелевые колонки с малым зазором, в которых имеет место параболическое распределение скоростей по сечению, а приложенное поперечное поле можно считать однородным. В то же время в [1] отмечается, что времена анализа в щелевых колонках, как правило, велики и могут составлять несколько часов. Поэтому поиски вариантов ПФ, позволяющих повысить эффективность метода и снизить времена разделения, весьма актуальны.

Одним из направлений такого поиска может быть исследование аналитических возможностей колонок нетрадиционной формы. В данной работе рассматривается теоретическая модель ПФ в случае, когда каналом является кольцевой зазор между двумя коаксиальными цилиндрами (коаксиальная колонка). В качестве поперечного поля рассмотрим: гидродинамический поток (ГПФ), поле градиента температуры (ТПФ), электрическое поле (ЭПФ).

Запишем уравнение конвективной диффузии в приложенном поле

$$\partial c / \partial t + \mathbf{v} \operatorname{grad} c = \operatorname{div} (D \operatorname{grad} c - \mu c \mathbf{F}), \quad (1)$$

где $c = c(z, r, t)$ — концентрация исследуемого компонента смеси, t — время, D — коэффициент диффузии, μ — подвижность исследуемого компонента

в растворителе, $\mathbf{v}=(v_z, 0, 0)$ — вектор скорости продольного потока, аксиальная компонента которого (v_z) зависит от радиальной координаты (r) следующим образом:

$$v_z = Av[r^2 \ln(r_2/r_1) - r_1^2 \ln(r_2/r_1) - (r_2^2 - r_1^2) \ln(r/r_1)], \quad (2)$$

$$A = 2/[(r_2^2 - r_1^2) - \ln(r_2/r_1)(r_2^2 + r_1^2)],$$

где v — средняя по сечению скорость продольного потока, $\mathbf{F}=(0, F, 0)$ — вектор поперечной силы, направленной по радиусу колонки.

Сила \mathbf{F} в случаях ГПФ (F_r), ЭПФ (F_σ), ТПФ (F_T) определяется следующим образом:

$$\mathbf{F}_r = \mathbf{u}/\mu, \quad (3)$$

$$\mathbf{F}_\sigma = q\mathbf{E}, \quad (4)$$

$$\mathbf{F}_T = (D_T/\mu) \text{grad } T, \quad (5)$$

где $\mathbf{u}=(0, u, 0)$ — направленная по радиусу скорость гидродинамического потока, $\mathbf{E}=(0, E, 0)$ — напряженность электрического поля, q — заряд макромолекулы, D_T — коэффициент термодиффузии, α_T — термодиффузионный фактор ($\alpha_T/T = D_T/D$). Отметим, что для F_r и F_σ справедливо соотношение

$$\text{div } \mathbf{F} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(rF) = 0. \quad (6)$$

Уравнение (6) также справедливо и для F_T , если изменения температуры в пределах зоны много меньше средней температуры в колонке. Учитывая (6), перепишем уравнение (1) в следующем виде:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + v_z \frac{\partial c}{\partial z} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} + \frac{\partial c}{\partial r} \frac{\lambda + 1}{r} \right), \quad (7)$$

где $\lambda = -\mu Fr/D$, причем $\lambda > 0$, если сила, действующая на анализируемые макромолекулы, направлена от внешнего цилиндра к внутреннему и $\lambda < 0$ при обратном направлении силы.

Работа W , совершаемая поперечной силой при перемещении макромолекулы от одной стенки канала к другой, для коаксиальной колонки может быть определена из выражения

$$W/kT = (|F|r\mu/D) \ln(r_2/r_1), \quad (8)$$

где k — константа Больцмана.

Введем параметр $\varepsilon = \lambda \ln(r_2/r_1)$, тогда будем иметь следующее соотношение:

$$|\varepsilon| = W/(kT). \quad (9)$$

Граничные условия для уравнения (7) отражают непроницаемость стенок и отсутствие адсорбции на стенках канала

$$\left(\frac{\partial c}{\partial r} + \frac{\lambda}{r} c \right) \Big|_{(r=r_1, r=r_2)} = 0. \quad (10)$$

Вследствие конечности величины пробы справедливо следующее соотношение:

$$c(\pm\infty, r, t) = \frac{\partial c}{\partial z} \Big|_{z=\pm\infty} = 0. \quad (11)$$

Используя стандартную методику обобщенной дисперсионной теории [5, 6], из уравнения (7) с граничными условиями (10), (11) получим выражения для относительной подвижности пика рассматриваемого компонента — R ($R=v_3/v$, v_3 — скорость движения зоны) и величины высоты, эквивалентной теоретической тарелке (ВЭТТ) — H , при временах, существенно превышающих время установления диффузионного равновесия в приложенном поле

$$R=2[2\gamma_4/\gamma_2(4-\lambda)+(1-\alpha^2)/(2-\lambda)\ln\alpha][1+\alpha^2+(1-\alpha^2)/\ln\alpha]^{-1}, \quad (12)$$

$$H = \frac{2vr_2^2}{D} \cdot \frac{(\lambda-2)\zeta^2}{R(1-\alpha^{2-\lambda})} \left\{ \frac{1}{(2-\lambda)(4-\lambda)} \left[\frac{\gamma_8(14-\lambda)}{2(6-\lambda)(8-\lambda)} - \frac{\gamma_6\gamma_4(14-\lambda)}{2(4-\lambda)(6-\lambda)\gamma_2} + \frac{2\gamma_4^3}{(4-\lambda)^2\gamma_2^2} - \frac{\gamma_4(1-\alpha^2)^2(1-\gamma_2)}{2\gamma_2^2(4-\lambda)} + \frac{(1-\gamma_4)(1-\alpha^{-\lambda})(1-\alpha^2)^2}{2\lambda\gamma_2^2} \right] - \frac{1-\alpha^2}{\ln\alpha^2[(2-\lambda)(4-\lambda)]^2} \times \right. \\ \left. \times \left[\frac{\gamma_6(\lambda^3-16\lambda^2+60\lambda-32)}{(6-\lambda)^2} + \frac{\gamma_4^2(\lambda^2-8\lambda+8)}{(4-\lambda)\gamma_2} + (4-\lambda) \frac{(1-\gamma_2)(1-\alpha^2)^2}{\gamma_2} \right] - 8(1-\alpha^2)^2\gamma_4/[\ln^2\alpha^2(2-\lambda)^2(4-\lambda)^3] \right\} + \frac{2D}{vR}, \\ \alpha=r_1/r_2, \quad \gamma_n=(1-\alpha^{n-\lambda}), \quad n=1, 2, \dots, \\ \zeta=2/(1+\alpha^2+(1-\alpha^2)/\ln\alpha).$$

Проведем сравнение коаксиальных колонок с различными отношениями радиусов (α) с щелевой колонкой, считая, что работа сил поля по перемещению частицы от одной стенки канала к другой и, следовательно, параметр $|\epsilon|$ для коаксиальной и щелевой колонок одинаковы. Предположим также, что длина, зазор между стенками и средние скорости потока для щелевой и коаксиальной колонок равны. На рис. 1 приведены графики зависимости величины относительной подвижности R от ϵ для коаксиальных колонок с различными α и для щелевой колонки. Несимметричность графика $R(\epsilon)$ для коаксиальных колонок и наличие при $\epsilon>0$ области, в которой $R>1$, связано с тем, что максимум профиля скоростей смещен к внутреннему цилиндру.

На рис. 2 представлены графики зависимости от ϵ отношения величины ВЭТТ для коаксиальных колонок с различными отношениями радиусов к величине ВЭТТ щелевой колонки, выражение для которой получается в результате предельного перехода в (14): $r_1 \rightarrow \infty$, $r_2 \rightarrow \infty$ при $r_2=r_1=\text{const}$. Заметим, что полученное таким образом выражение совпадает с асимптотическим выражением для ВЭТТ щелевой колонки, полученным при тех же предположениях, что и (14) в [5, 6]. Из рис. 2 следует, что значения ВЭТТ коаксиальных колонок с различными α при $\epsilon>0$ (т. е. при поперечной силе, направленной к внутреннему цилиндру) оказываются меньше соответствующих значений для щелевой колонки. При отрицательных ϵ теория предсказывает снижение эффективности при использовании коаксиальной колонки вместо щелевой. Такие результаты, очевидно, можно объяснить увеличением эффективного поля, действующего на исследуемые макромолекулы, при смещении их к внутреннему цилиндру и ослаблением поля при движении в противоположную сторону.

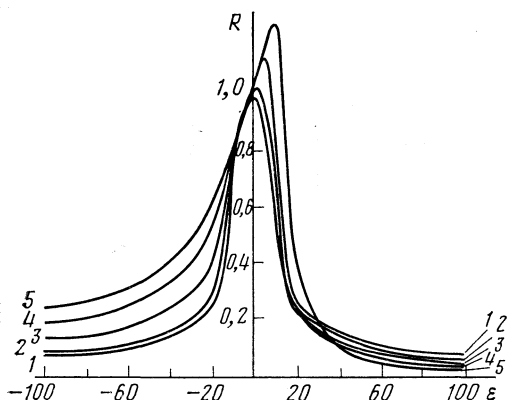


Рис. 1

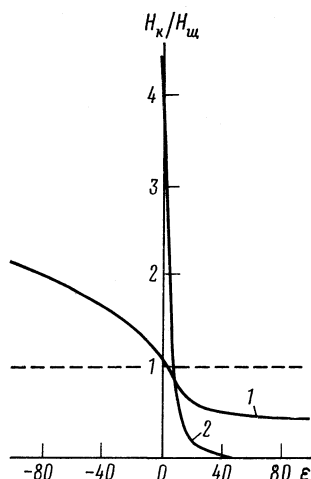


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость относительной подвижности R от параметра ϵ для щелевой (1) и коаксиальных колонок с различными α : $\alpha=0,5$ (2), 10^{-1} (3), 10^{-2} (4), 10^{-3} (5)

Рис. 2. Отношение величин ВЭТТ для коаксиальных (H_K) и щелевых ($H_{\text{щ}}$) колонок с равной шириной зазора при $\alpha=0,5$ (1), 10^{-2} (2)

Ниже приведены отношения коэффициентов разделения коаксиальных K_K и щелевой $K_{\text{щ}}$ колонок, определяемых выражением $K = \Delta z / 4\sigma$, где $\sigma^2 = H \cdot L$ — пространственная дисперсия пика, Δz — расстояние между пиками в конце колонки:

ϵ	10	20	50	100
$(K_K/K_{\text{щ}})_{\alpha=0,01}$	2,25	4,48	12,21	83,48
$(K_K/K_{\text{щ}})_{\alpha=0,5}$	1,28	1,36	1,43	1,58

Как показывают расчеты, по разделительной способности коаксиальные колонки при $\epsilon > 0$ превосходят щелевые, причем это превосходство увеличивается с ростом ϵ и уменьшением α .

В заключение отметим, что проведенное сравнение справедливо для «идеальной» щелевой колонки (без боковых стенок). В то же время концевые эффекты, связанные с наличием боковых стенок, как отмечается в [7], могут значительно (в 6–10 раз) снижать эффективность щелевой колонки по сравнению с теоретической эффективностью. В связи с этим следует ожидать, что преимущества коаксиальной колонки перед реальной щелевой будут еще более значительными.

Таким образом, использование коаксиальных колонок вместо щелевых может привести к существенному повышению эффективности и разделительной способности ПФ и снизить время разделения, если приложенное поле вызывает миграцию молекул исследуемого вещества к внутреннему цилиндру, что связано главным образом с неоднородностью поперечного поля в коаксиальной колонке (при $\epsilon > 0$ молекулы исследуемого вещества попадают в область более сильного поля у внутреннего цилиндра). В отличие от ситуации, возникающей при применении кольцевого зазора в капиллярной хроматографии [8], наилучшими свойствами будут обладать каналы с малыми $\alpha = r_1/r_2$. Однако даже при работе коаксиальной колонки в «щелевом» режиме (большие α) можно ожидать существенного умень-

шения величины ВЭТТ по сравнению с реальной щелевой колонкой, эффективность которой снижается из-за концевых эффектов.

Заметим, что в работе [9], по ТПФ в коаксиальной колонке с учетом свободной конвекции при записи формулы (26) были допущены неточности. Правильное выражение для H имеет вид

$$H = \frac{2D}{\bar{v}R} + \frac{2(\lambda-2)\Phi v_0^2}{B^2(B^{2-\lambda}-1)\bar{v}^2R} \left(\frac{b^2\bar{v}}{D} \right),$$

$$\Phi = \sum_{n=2}^3 a_n I_{2n-\beta_1} + \sum_{n=1}^3 b_n L_{2n-\beta_1} + C_1 L_1,$$

$$I_l = \left[\ln B \frac{2B^{l+3}}{(l+1)(l+3)} + \frac{B^{l+1}}{(l+1)^2} + \frac{2(B^2-1)(B^{l+1}-1)}{(l+1)^3 \ln B} + \frac{4(l+2)}{(l+1)^2(l+3)^2} - \frac{B^{l+3}(l^2+10l+17)}{[(l+1)(l+3)]^2} \right] + v \left[\frac{2B^{l+3} \ln^2 B}{(B^2-1)(l+1)(l+3)} + \frac{2B^2 \ln B}{(B^2-1)} \left(\frac{B^{l+3}(l+1) - B^{l+1}(3l+5) + 2(l+2)}{(l+1)^2(l+3)^2} \right) + \frac{(B^2-1)(B^{l+1}-1)}{(l+1)^3 \ln B} + \frac{2(3l+5)}{(l+3)^3(l+1)^2} + \frac{(B^{l+3}-1)}{2(l+1)^2} - \frac{B^{l+3}(l^3+9l^2+39l+47)}{2(l+3)^3(l+1)^2} \right],$$

$$L_l = \left[\frac{2(B^{l+3}-1)}{(l+1)(l+3)} - \frac{(B^2-1)(B^{l+1}-1)}{(l+1)^2 \ln B} + v \left(\frac{2(B^{l+3}-1)}{(l+1)(l+3)^2} + \frac{2B^2 \ln B (B^{l+1}-1)}{(B^2-1)(l+1)(l+3)} - \frac{(B^2-1)(B^{l+1}-1)}{2 \ln B (l+1)^2} \right) \right], \quad a_3 = \frac{v}{4(4-\lambda)},$$

$$a_2 = \frac{(B^2-1)(1+v/2)}{2(2-\lambda) \ln B}, \quad b_3 = -\frac{1}{4(4-\lambda)} \left[1+v \left(\frac{8-\lambda}{4(4-\lambda)} + \frac{1}{2} + \frac{B^2 \ln B}{(B^2-1)} \right) \right], \quad b_2 = \frac{1}{2(2-\lambda)} \left[1 - \frac{(B^2-1)(4-\lambda)}{2(2-\lambda) \ln B} + v \left(\frac{1}{2} + \frac{B^2 \ln B}{(B^2-1)} - \frac{(4-\lambda)(B^2-1)}{4(2-\lambda) \ln B} \right) - \frac{R\bar{v}}{2v_0(2-\lambda)} \right],$$

$$b_1 = \frac{1}{A_2} \left\{ \frac{A_4(B^2-1)(6-\lambda)}{4(4-\lambda)^2 \ln B} + \frac{1}{A_2} \left(-\frac{(A_2+1)(B^2-1)^2}{(4-\lambda)\lambda} + \frac{A_4^2}{(4-\lambda)^2} + \frac{(\lambda-10)A_6A_2}{4(4-\lambda)(6-\lambda)} \right) + v \left(-\frac{B^2 \ln B}{(B^2-1)} \frac{(2-\lambda)(8-\lambda)A_4}{4(4-\lambda)^2(6-\lambda)} + \frac{(B^2-1)A_4(6-\lambda)}{8(4-\lambda)^2 \ln B} - \frac{(B^2-1)^2(A_2+1)}{(4-\lambda)^2 \lambda A_2} + \frac{A_4^2}{(4-\lambda)^3 A_2} + A_6(\lambda^3 - 20\lambda^2 + 148\lambda - 352) / [16(4-\lambda)^2(6-\lambda)^2] \right) \right\}, \quad A_n = (B^{n-\lambda}-1),$$

$$C_1 = 2(A_2+1)(B^2-1)(1+v/(4-\lambda)) / [\lambda(2-\lambda)(4-\lambda)A_2],$$

$$\beta_1 = (1 + \lambda), \quad \varphi = v_0/\bar{v} = 2 \left/ \left[(B^2 + 1) - (B^2 - 1)/\ln B + \right. \right. \\ \left. \left. + v \left(\frac{B^2 \ln B}{(B^2 - 1)} - \frac{B^2 - 1}{2 \ln B} + \frac{B^2 + 1}{4} \right) \right] \right.$$

Отметим, что анализ ТПФ проводился в [9] по данной формуле, поэтому выводы, полученные в работе [9], верны. Нетрудно показать, что при отсутствии свободной конвекции (т. е. $v=0$) формула (13) переходит в (12).

ЛИТЕРАТУРА

1. Giddings J. C., Myers M. N., Lin G., Martin M. // J. Chromatogr. 1977. V. 142. P. 23.
2. Семенов С. Н., Золотарев П. П. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. С. 747.
3. Андреев В. П., Семенов С. Н., Кузнецов А. А., Рейфман Л. С. // Там же. 1986. Т. 60. С. 2913.
4. Андреев В. П., Семенов С. Н., Кузнецов А. А., Рейфман Л. С. // Там же. 1987. Т. 61. С. 1.
5. Krishnamurthy S., Sankarasubramanian R. S. // Sep. Sci. and Techn. 1977. V. 12. P. 347.
6. Jayaraj K., Subramanian R. S. // Ibid. 1978. V. 13. P. 791.
7. Takahashi T., Gill M. N., Giddings J. C. // Chem. Eng. Comm. 1980. V. 5. P. 367.
8. Золотарев П. П., Максимычева М. А. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. С. 381.
9. Золотарев П. П., Угрозов В. В., Скорняков Э. П. // Там же. 1988. Т. 62. С. 1896.

Научно-исследовательский физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила в редакцию
15.II.1988

БРАТЬЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 666.189.2:539.211

ИЗУЧЕНИЕ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМНЫХ
МИКРОСФЕР МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ
В ДИФФУЗНО-РАСSEЯННОМ СВЕТЕ*Красовский В. Г., Боровков В. Ю., Стеценко В. Я., Викулова Н. К.,
Казанский В. Б.*

Впервые методом ИК-спектроскопии в диффузно-рассеянном свете изучены активные центры поверхности кремнеземных микросфер. Установлено наличие на поверхности микросфер гидроксильных групп. Показано, что в процессе дегидроксилирования поверхности при высоких температурах образуются напряженные мостики Si—O—Si, участвующие в процессе триметилсилилирования микросфер гексаметилдисилазаном.

В работе [1] при изучении модификации поверхности кварцевых волокон гексаметилдисилазаном (I) было высказано предположение об участии в этом процессе наряду с гидроксильными группами напряженных Si—O—Si-связей поверхности и предложен механизм этой реакции. Представлялось целесообразным изучить подобное взаимодействие на кремнеземных микросферах, которые вследствие способа своего получения напряженных Si—O—Si-мостиков иметь не должны. Несмотря на то, что исследованию поверхности высокодисперсных твердых веществ в настоящее время уделяется большое внимание, литературные данные о поверхностных свойствах микросфер отсутствуют.

Настоящая работа посвящена исследованию методом ИК-спектроскопии в диффузно-рассеянном свете активных центров поверхности кремнеземных микросфер ($\text{SiO}_2 > 98\%$, Na_2O — остальное, $d=30\div 40$ мкм) и их реакционной способности по отношению к (I).

Изучение поверхностных гидроксильных групп проводили на образцах микросфер, прогретых в вакууме $\sim 10^{-2}$ Па при 293–873 К. Изотопный обмен атомов водорода поверхностных OH-групп на дейтерий осуществляли многократной обработкой образцов насыщенными парами D_2O при комнатной температуре. В аналогичных условиях проводили и триметилсилилирование микросфер парами (I). Инфракрасные спектры измеряли на двухлучевом спектрофотометре «Perkin Elmer» 580 В в диффузно-рассеянном свете по методике [2].

Инфракрасные спектры диффузного рассеяния кремнеземных микросфер, дегидратированных в вакууме при 573 К (в ИК-спектрах исходных микросфер молекулам физически адсорбированной воды соответствует широкая полоса поглощения с максимумом ~ 3200 см^{-1}), имеют интенсивную полосу поглощения при 3680 см^{-1} , относящуюся к колебаниям OH-групп, связанных между собой водородной связью (рис. 1). После обработки этого образца парами «тяжелой воды» при 293 К и удалении физически адсорбированных молекул D_2O при 573 К интенсивность полосы при 3680 см^{-1} уменьшается наполовину. При этом появляется интенсивная широкая полоса в области 2660 см^{-1} , которую относят к валентным колебаниям связанных между собой водородной связью OD-групп [3].

Присутствие в ИК-спектрах микросфер даже после многократного H/D-обмена полосы гидроксильных групп при 3680 см^{-1} свидетельствует о наличии в микросферах внутрисферической, химически связанной воды или OH-групп, расположенных в ультрапорах и не доступных для молекул D_2O . На высокую микропористость

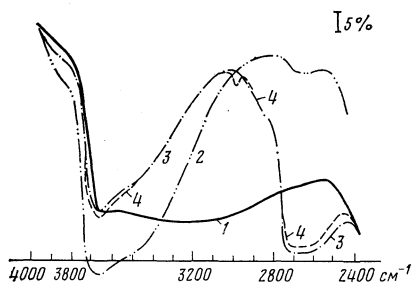


Рис. 1

Рис. 1. ИК-спектры кремнеземных микросфер: 1 – исходных, 2 – после тренировки в вакууме при 573 К в течение 1 ч, 3 – после Н/Д-обмена парами D₂O при 293 К, 4 – после триметилсилилирования парами (1) при 293 К

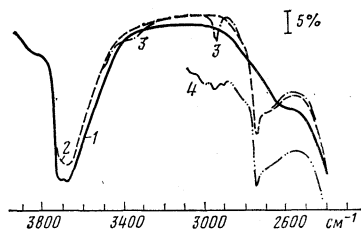


Рис. 2

Рис. 2. ИК-спектры кремнеземных микросфер после тренировки в вакууме при 873 К в течение 2 ч (1) и дейтерообмена с парами D₂O (2); обработанных парами (1) при 293 К с последующей тренировкой в вакууме при 873 К в течение 1 ч (3); после адсорбции на образец ацетонитрила при 293 К (4)

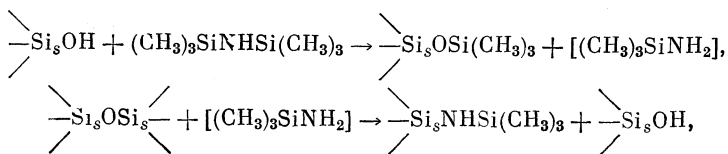
кремнеземных микросфер указывает также наличие в спектре после изотопного обмена интенсивной, плохо разрешенной полосы при 3450 см⁻¹, относящейся, по-видимому, к колебаниям расположенных в ультратонких порах ОН-групп, связанных сильной водородной связью с основным кислородом каркаса.

После обработки дейтерированного образца парами гексаметилдисилазана при комнатной температуре (рис. 1) в ИК-спектре появляется полоса валентных колебаний метильных групп при 2960 см⁻¹, не исчезающая после прогрева образца в вакууме даже при 573 К. Интенсивность полосы при 2660 см⁻¹ при этом практически не изменяется (небольшое ее уменьшение вызвано, скорее всего, частичным изотопным обменом ОD-групп с NH-группами дисилазана). Из этого можно заключить, что поверхностные гидроксильные группы, связанные водородной связью, не обладают реакционной способностью по отношению к (1). Химическое взаимодействие с гексаметилдисилазаном происходит, вероятнее всего, по изолированным гидроксильным группам, имеющимся в незначительном количестве на поверхности микросфер и не проявляющимся в ИК-спектре в виде явной полосы на фоне интенсивного поглощения при 3680 см⁻¹.

В спектре кремнеземных микросфер, предварительно оттренированных в вакууме при 873 К в течение 2 ч, наряду с интенсивной полосой поглощения при 3680 см⁻¹ имеется полоса поглощения соизмеримой интенсивности при 3750 см⁻¹, характерная для валентных колебаний изолированных ОН-групп кремнезема [3]. Они, очевидно, образуются из связанных водородной связью гидроксильных групп при дегидроксилировании. Изотопный обмен с парами D₂O приводит к появлению в спектре этого образца полосы, соответствующей колебаниям изолированных ОD-групп – 2760 см⁻¹ и одновременному уменьшению интенсивности спектра в области 3750 см⁻¹ (рис. 2). После обработки микросфер парами гексаметилдисилазана интенсивность полосы при 2760 см⁻¹ практически не изменяется, несмотря на то, что хемосорбция самого (1) на них значительно увеличивается по сравнению с образцом, оттренированным при 573 К (рис. 2). Следует отметить, что у образцов, прошедших предварительную обработку в вакууме при 873 К и триметилсилилирование парами силана при 293 К, наряду с полосой валентных колебаний СН₃-групп в ИК-спектре имеется полоса поглощения в области 3380 см⁻¹, не исчезающая даже после тренировки микросфер в вакууме при 873 К (рис. 2). По нашему мнению, как и в случае ранее исследованных кварцевых волокон [1], эта полоса относится к колебаниям NH-связи в поверхностных триметилсилозогруппах.

Полученные данные, а именно: увеличение хемосорбции гексаметилдисилазана на дегидроксилированной поверхности микросфер при практически полном сохранении количества изолированных гидроксильных групп (при триметилсилилировании кварцевого волокна при 2760 см⁻¹ исчезает полностью [1]) – можно объяснить только взаимодействием молекул (1) с напряженными силоксановыми мостиками, образовавшимися при конденсации ОН-групп в процессе дегидроксилирования. Наличие в спектре полосы NH-колебаний при 3380 см⁻¹ позволяет считать, что хе-

мосорбция (I) на дегидроксилированной поверхности микросфер происходит с участием в качестве промежуточного продукта триметиламиносилана [4] по схеме



где Si_s — атом кремния поверхности.

Иницирование хемосорбции (I) при этом осуществляется, по-видимому, незначительным количеством изолированных OH-групп, доступных для молекул (I), оценить которое чувствительность используемого метода ИК-спектроскопии не позволяет. В реакции хемосорбции (I) могут также принимать участие и гидроксильные группы, образовавшиеся в результате реакции (I) с напряженными Si—O—Si-мостиками.

В основном же изолированные OH-группы находятся в узких порах, образовавшихся при выщелачивании ионов натрия с поверхности микросфер растворами сильных кислот. Следует отметить, что они не возмущаются даже при адсорбции на образец молекул ацетонитрила, обладающих сравнительно малым кинетическим диаметром (3,9 Å [5]). В то же время они доступны для молекул «тяжелой воды», на что указывает изотопный обмен водорода гидроксильных групп с парами D_2O , происходящий при комнатной температуре.

Таким образом, на предельно гидроксильрованной поверхности кремнеземных микросфер имеются в основном связанные водородной связью силанольные группы, обладающие низкой реакционной способностью по отношению к гексаметилдисилану. Дегидроксилирование поверхности микросфер в интервале температур 573–873 К приводит к образованию изолированных SiOH-групп, расположенных преимущественно в тонких порах, а также напряженных силоксановых мостиков, на которых, по всей видимости, и происходит хемосорбция (I).

Полученные результаты совместно с данными работы [1] позволяют предположить, что для кремнеземных микросфер, также как и для высококремнеземистых стекловолоконистых материалов, напряженные силоксановые мостики, образующиеся как в процессе получения материала, так и в результате его термических обработок, могут выступать в качестве активных центров в реакциях модификации поверхности стеклонаполнителя различными реакционноспособными соединениями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Красовский В. Г., Боровков В. Ю., Викулова Н. К., Казанский В. Б. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 7. С. 1860.
2. Казанский В. Б. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. № 1. С. 40.
3. Киселев А. В., Лыгин В. И. // Инфракрасные спектры поверхностных соединений. М.: Наука, 1972. С. 113.
4. Андрианов К. А. // Методы элементоорганической химии. Кремний. М.: Наука, 1968. С. 236.
5. Краткий справочник физико-химических величин/Под ред. К. П. Мищенко и А. А. Равделя. Л.: Химия, 1974. С. 172.

Поступила в редакцию
30.IX.1987

КОМПРЕССИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ БРОМИДА НАТРИЯ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 298—363 К И ДАВЛЕНИЙ ДО 200 МПа

Галас О. В., Любимов С. Л., Чурагулов Б. Р.

Изучена компрессия водных растворов бромидна натрия трех концентраций при температурах 298,15; 333,15; 363,15 К и давлениях до 200 МПа. Показано, что полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными. Рассчитаны собственные или удельные объемы бромида натрия в растворе, использование которых упрощает построение термического уравнения состояния растворов.

Как показано в работах [1–3], подход, основанный на правиле Таммана – Гибсона [3], можно использовать для существенного сокращения экспериментальных исследований при изучении барической зависимости термодинамических свойств растворов. Так, для построения термического уравнения состояния раствора достаточно располагать концентрационной и температурной зависимостями плотности растворов при атмосферном давлении и зависимостью собственного или удельного объема электролита в растворе v_{2is} от температуры и концентрации [3]. Поскольку плотность растворов бромида натрия при атмосферном давлении хорошо изучена [4], цель настоящей работы состояла в проведении минимально необходимого для расчета величин v_{2is} эксперимента по изучению компрессии растворов. Для этого использовался пьезометр Адамса [5] объемом ~ 12 см³, изготовленный из пирексного стекла и подвергнутый термообработке в режиме, рекомендованном в работе [6].

Давление измеряли образцовым грузопоршневым манометром МП-2500 класса точности 0,05. Точность поддержания и измерения температуры в камере высокого давления составляла $\pm 0,05$ К при 298,15 К и $\pm 0,15$ К при 263,15 К. Бромид натрия подвергали очистке по методике, описанной в работе [4]. Растворы заданных концентраций готовили весовым методом из деаэрированной воды и очищенного бромида натрия, который перед использованием обезвоживали при 473–523 К. Дополнительный контроль за концентрацией раствора осуществляли при помощи измерения удельных объемов растворов в двухкапиллярных пикнометрах объемом ~ 40 см³ с погрешностью $\pm 4 \cdot 10^{-8}$ м³/кг. Полученные значения совпадают с наиболее надежными данными работы [4] в пределах $\pm 5 \cdot 10^{-8}$ м³/кг.

Процедура калибровки пьезометров по воде и способ определения компрессии растворов $k = (v^o - v^p)/v^o$ (где v^p и v^o – удельные объемы раствора при избыточном давлении p и при атмосферном давлении) описана в работе [7]. Воспроизводимость экспериментальных результатов при калибровке характеризуется среднеквадратичным отклонением от среднего значения компрессии, не превышающем $3 \cdot 10^{-5}$ в восьми сериях из четырех – шести опытов каждая для двух пьезометров. В пределах погрешности уравнений состояния воды и ртути, использовавшихся при калибровке, температура практически не влияет на компрессию стекла в изученном температурном интервале.

Экспериментальные значения компрессии, а также удельные объемы растворов бромида натрия при повышенных давлениях представлены в таблице. Там же приводятся и величины удельных объемов бромида натрия в растворе, рассчитанных способом, описанным в работах [2, 3]. Как следует из таблицы, значения v_{2is} несколько уменьшаются с ростом температуры, концентрации и давления и весьма чувствительны к погрешностям эксперимента. Интерполированные значения v_{2is} для 298,15 К были использованы для расчета удельных объемов растворов бромида натрия при тех же давлениях и концентрациях, которые изучены в работе [6]. Способ расчета описан ранее [3, 7]. Результаты сравнения значений удельных объемов водных растворов бромида натрия, интерполированных из экспериментальных результатов ($v_{II} \cdot 10^3$, м³/кг) с литературными данными ($v_{II} \cdot 10^3$, м³/кг) [6] при давлении 99,9 МПа и температуре 298,15 К приведено ниже:

x_2	0,05	0,15	0,25	0,35	0,45
v^o	0,9648	0,8901	0,8167	0,7446	0,6743
v_I	0,9287	0,8598	0,7919	0,7246	0,6586
v_{II}	0,9286	0,8598	0,7919	0,7245	0,6584
$\Delta v \cdot 10^7$	1	0	0	1	2

**Компрессии, удельные объемы в растворе ($v_{2is} \cdot 10^3$, м³/кг) бромида натрия и
удельные объемы растворов ($v \cdot 10^3$, м³/кг) бромида натрия в воде**

x_2	p , МПа	$k \cdot 10^2$	v	v_{2is}	x_2	p , МПа	$k \cdot 10^2$	v	v_{2is}	
$T=298,15$ К					$T=363,15$ К					
0,43954	98,07	2,311	0,6653	0,334	0,43954	98,07	2,596	0,6872	0,329	
	98,07	2,320	0,6653	0,334		196,13	4,712	0,6723	0,327	
	196,13	4,246	0,6521	0,332		0,35783	98,07	2,867	0,7434	0,330
	196,13	4,248	0,6521	0,332		98,07	2,852	0,7435	0,332	
	196,13	4,248	0,6521	0,332		0,17753	98,07	3,439	0,8689	0,332
0,14938	49,03	1,781	0,8746	0,342	98,07	3,424	0,8690	0,335		
	49,03	1,780	0,8746	0,342	196,13	6,160	0,8444	0,326		
	98,07	3,343	0,8607	0,345						
$T=333,15$ К										
0,35786	98,07	2,714	0,7320	0,332						
0,17756	98,07	3,259	0,8552	0,339						
	147,10	4,671	0,8427	0,330						
	196,13	5,844	0,8324	0,338						

Как следует из приведенных данных, удельные объемы растворов, интерполированные из экспериментальных результатов, хорошо согласуются с литературными данными.

ЛИТЕРАТУРА

1. Любимов С. Л. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 12. С. 2961.
2. Любимов С. Л. Деп. в ВИНТИ 16.11.1983, № 6132-83. 46 с.
3. Любимов С. Л. Развитие методов расчета барической зависимости термодинамических свойств водных растворов электролитов и их экспериментальная проверка: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1985. 24 с.
4. Gibson R. E., Loettler O. H. // J. Amer. Chem. Soc. 1941. V. 63. № 2. P. 443.
5. Adams L. H. // Ibid. 1931. V. 53. P. 3769.
6. Gibson R. E. // Ibid. 1935. V. 57. N 1. P. 284.
7. Любимов С. Л., Чурагулов Б. Р. Деп. в ВИНТИ 12.04.1984, № 5009-84. 11 с.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Химический факультет

Поступила в редакцию
30.XII.1987

УДК 536.7:549.291:546

ТЕРМОДИНАМИКА РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ МЕТАЛЛОВ В РТУТИ

Нигметова Р. Ш., Шпакова С. Г., Ибрагимова Р. Р.

Рассмотрены термодинамические характеристики разбавленных растворов металлов в ртути и амальгамах. Проведен расчет предельных коэффициентов активности кадмия в тройных системах Cd - Bi - Hg, Cd - Pb - Hg, Cd - Sn - Hg по данным о бинарных граничных системах.

Проведенные ранее исследования термодинамических свойств в области разбавленных растворов металлов (Cd, In, Pb, Sn, Bi) в ртути показали, что в зависимости от характера взаимодействия компонентов изменяются границы выполнимости закона Генри [1-4]. В системах Bi - Hg, Sn - Hg, Pb - Hg преобладает взаимодействие между однородными атомами и значения коэффициентов активности металлов в интервале составов от 0,001 до 0,009 мол. доли больше единицы. Постоянство

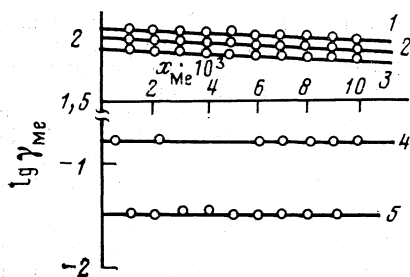


Рис. 1

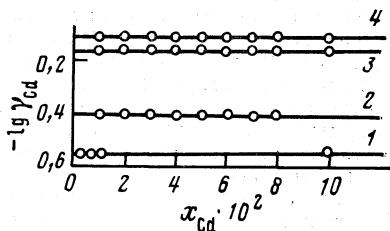


Рис. 2

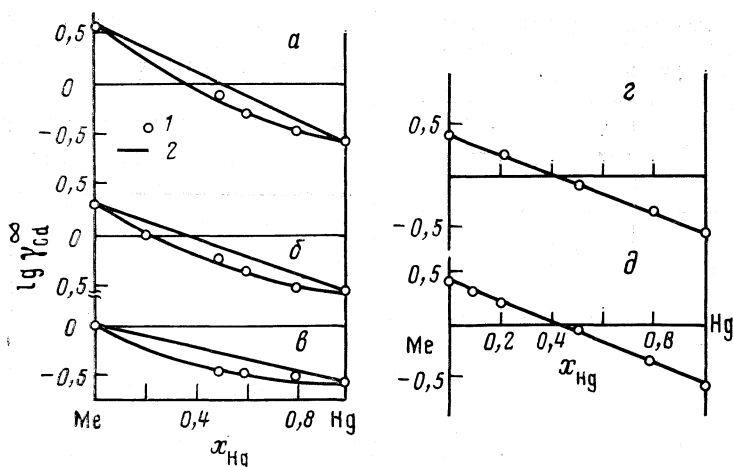


Рис. 3

Рис. 1. Концентрационные зависимости коэффициентов активности металлов в ртути при 298 К; Me: 1 – Bi, 2 – Sn, 3 – Pb, 4 – Cd, 5 – In

Рис. 2. Концентрационные зависимости коэффициентов активности кадмия в ртути (I) и амальгамах (1 : 4): 2 – Bi : Hg, 3 – Sn : Hg, 4 – Pb : Hg при 473 К

Рис. 3. Зависимости предельных коэффициентов активности кадмия от состава двойного сплава Me–Hg при 523 К, 1 – экспериментальные данные, 2 – расчет по уравнению (1); Me: а – Pb, б – Sn, в – Bi, г – In, д – Tl

коэффициента активности наблюдается до 0,002 мол. доли металла (рис. 1). Коэффициенты активности кадмия и индия в ртути в интервале составов 0,001–0,009 мол. доли металла не изменяются и равны соответственно $\gamma_{Cd}=0,16\pm 0,02$; $\gamma_{In}=0,03\pm 0,006$. Предельные коэффициенты активности кадмия и индия в ртути меньше единицы, что характерно для систем с преимущественным взаимодействием между разнородными атомами.

Сопоставление коэффициентов активности металлов при бесконечном разбавлении в ртути (табл. 1) показывает, что при переходе от системы висмут–ртуть к свинец–ртуть значительно уменьшаются положительные отклонения от идеального поведения, а для систем кадмий–ртуть и индий–ртуть увеличиваются отрицательные отклонения от закона Рауля. Установленные отклонения от идеального поведения находятся в соответствии с термодинамическими свойствами этих систем в области больших содержаний металлов в ртути [5].

Анализ экспериментальных данных по определению термодинамических свойств в области разбавленных растворов металлов в ртути показал, что наиболее широкая область постоянства коэффициентов активности компонентов наблюдается для систем с преимущественным взаимодействием между разнородными атомами.

Значительный интерес представляют исследования термодинамических свойств

разбавленных растворов металла в различных амальгамах. Изучение термодинамических свойств разбавленных растворов кадмия в амальгамах висмута, олова и свинца проведены методом ЭДС в интервале 373–503 К при изменении содержания кадмия от 0,01 до 0,1 мол. доли в сплавах, расположенных на разрезах с постоянным отношением $Me:Hg=1:4, 2:3, 1:1$ [6]. На рис. 2 представлены значения коэффициентов активности кадмия в амальгамах висмута, олова и свинца при 523 К. Характерным для поведения кадмия в этих амальгамах является постоянство коэффициента активности кадмия в изученном интервале составов амальгам. В табл. 2 приведены эти значения.

Сопоставление коэффициентов активности кадмия в тройных системах и в чистой ртути показывает, что наибольшее повышение коэффициента активности кадмия по сравнению с γ_{Cd} в ртути происходит в тройной системе $Cd-Pb-Hg$ и наи-

Таблица 1

Термодинамические характеристики разбавленных растворов металлов в ртути при 298 К

Me	γ_{Me}^{∞}	ΔH_{Me}^{∞}	$\overline{\Delta G_{Me}^{\infty}}$ изб
		кДж/г-ат	
Bi	108	16,0	12,0
Sn	105	14,6	11,5
Pb	59	9,4	10,2
Cd	0,16	-8,3	-5,0
In	0,03	-12,3	-8,3

Таблица 2

Значения коэффициентов активности кадмия в различных амальгамах при 523 К и различных отношениях $Me-Hg$

Система	$Me-Hg$		
	1:4	2:3	1:1
$Cd-Bi-Hg$	0,25	0,32	0,37
$Cd-Sn-Hg$	0,34	0,50	0,70
$Cd-Pb-Hg$	0,35	0,55	0,77
	$\pm 0,02$	$\pm 0,03$	$\pm 0,02$

меньшее в системе $Cd-Bi-Hg$. Такое поведение γ_{Cd} объясняется проявлением различного взаимодействия компонентов с ртутью. Известно [5], что свинец и олово взаимодействуют с ртутью, и поэтому коэффициент активности кадмия в амальгамах олова и свинца значительно повышается по сравнению с γ_{Cd} в амальгаме висмута.

Предельные значения коэффициентов активности кадмия в амальгамах свидетельствуют о преимущественном взаимодействии между разнородными атомами. Значительный научный и практический интерес представляет возможность теоретического расчета γ_{Me}^{∞} в многокомпонентных системах. В литературе имеются сведения относительно расчета предельных коэффициентов активности растворенного вещества с использованием данных о бинарных граничных системах [7, 8].

В работе [7] на основании предположении о преимущественном взаимодействии растворенного вещества с одним из компонентов растворителя выведено уравнение для расчета γ_{C}^{∞} в тройных системах:

$$\gamma_{C}^{\infty} = \{x_A[\gamma_A/\gamma_{C(A)}^{\infty}]^{1/z} + x_B[\gamma_B/\gamma_{C(B)}^{\infty}]^{1/z}\}^{-z}, \quad (1)$$

где γ_A, γ_B — коэффициенты активности в двойных системах, $\gamma_{C}^{\infty}, \gamma_{C(A)}^{\infty}, \gamma_{C(B)}^{\infty}$ —

предельные коэффициенты активности растворенного вещества С в тройном сплаве $A-C-B$ и в двойных сплавах $C-B, C-A$ при $x_C \rightarrow 0, z$ — координационное число атомов С.

Учитывая, что в тройных системах $Cd-Bi-Hg, Cd-Pb-Hg, Cd-Sn-Hg$ энергетически преобладает взаимодействие между атомами кадмия и ртутью как одним из компонентов растворителя, использовали данное уравнение для расчета γ_{Cd}^{∞} в сплавах $Me-Hg$ ($Me=Bi, Pb, Sn$). Предельные коэффициенты кадмия в системах $Cd-Sn, Cd-Pb, Cd-Bi$ взяты из справочника [9]. Термодинамические характеристики разбавленных растворов кадмия в ртути изучены нами [1]. Координационное число кадмия принималось равным 8, 10 и 12 [10]. Проведенные расчеты предельных коэффициентов активности кадмия в тройных системах показали хорошее согласие с экспериментальными значениями γ_{Cd}^{∞} в различных амальгамах (рис. 3, а-в) при $z=10$.

На основании этого можно сделать вывод, что тройные амальгамные системы описываются уравнением (1). Проведены расчеты γ_{Cd}^{∞} в тройных системах $Cd-Tl-Hg$ и $Cd-In-Hg$, для которых нет экспериментальных данных в области ма-

лых содержаний кадмия. Термодинамические свойства этих тройных систем при больших содержаниях компонентов указывает, что отрицательные отклонения от идеального поведения наблюдаются в области бинарных граничных систем Cd - Hg, Tl - Hg и In - Hg [11]. Расчеты предельных коэффициентов активности кадмия в амальгамах таллия и индия по уравнению (1) (рис. 3, г, д) показали, что $\gamma_{\text{Cd}}^{\infty} < 1$ и имеют большие значения, чем в чистой ртути. В этих системах, вероятно, устанавливается равновесие между ассоциатами систем Cd - Hg, Tl - Hg и In - Hg [11, 12], и поэтому системы Cd - Tl - Hg и Cd - In - Hg в области малых содержаний кадмия ведут себя как идеально разбавленные растворы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Козин Л. Ф., Нигметова Р. Ш., Шпакова С. Г. // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1982. № 6. С. 15.
2. Козин Л. Ф., Нигметова Р. Ш., Шпакова С. Г. // Там же. 1981. № 2. С. 20.
3. Шпакова С. Г., Нигметова Р. Ш., Козин Л. Ф. // Там же. 1983. № 4. С. 71.
4. Нигметова Р. Ш., Шпакова С. Г., Козин Л. Ф. // Журн. физ. химии. 1983. № 4. С. 987.
5. Козин Л. Ф., Нигметова Р. Ш., Дергачева М. Б. Термодинамика бинарных амальгамных систем. Алма-Ата: Наука, 1977. 343 с.
6. Нигметова Р. Ш., Ибрагимов Р. Р., Даирова А. М. // Журн. физ. химии. 1987. № 3. С. 812.
7. Alcock C. B., Richardson F. D. // J. Acta Metallurgica. 1960. V. 8. № 12. P. 882.
8. Blander M., Sabungi M. L., Cerisier P. // Met. Trans. 1979. V. 103. P. 613.
9. Hultgren R., Desal P. Selected Values of Thermodynamic Properties of Binary Alloys. A. S. M. Ohio, 1973.
10. Ершов Г. С., Черняков В. А. Строение и свойства жидких и твердых металлов. М.: Металлургия, 1978. 248 с.
11. Козин Л. Ф., Нигметова Р. Ш. // Журн. физ. химии. 1967. № 9. С. 2139.
12. Нигметова Р. Ш., Козин Л. Ф., Даирова А. М. // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1977. № 1. С. 18.

Академия наук КазССР
Институт органического катализа и электрохимии
Алма-Ата

Поступила в редакцию
4.I.1988

УДК 541.047.7.546.28.21

АКТИВИРОВАННОЕ ОКИСЛЕНИЕ КРЕМНИЯ II. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ КИСЛОРОДА

*Белова В. М., Рубцова Е. А., Лонский Э. С., Карасева Н. С.,
Некрасов Л. И.*

Изучено окисление кремния в проточной системе в интервале температур 100–800° С в различного состава средах, активированных в конденсированном разряде. Окисление проводили 1) атомарным кислородом, разбавленным молекулярным азотом, 2) активированным кислородом, 3) активированными смесями кислорода с аргоном или азотом. Показано, что при постоянных давлении газа и времени контакта кремния с окисляющей средой толщина слоя диоксида и скорость окисления возрастают с ростом температуры. Установлено, что в условиях постоянства температуры и времени контакта характер зависимости скорости окисления от концентрации кислорода зависит от состава газовой фазы. Наблюдаемая температурная зависимость объяснена процессами, протекающими в твердой фазе реагирующей системы, влияние состава газовой фазы на скорость окисления — возможным участием в общем процессе газа-разбавителя окисляющей компоненты, в частности атомарного азота.

Работы по термическому окислению кремния в основном посвящены вопросам кинетики, влияние условий на процесс окисления отдельно не обсуждается. Но из анализа литературных данных очевидно, что скорость термического окисления и

толщина слоя продукта, растущего на кремнии, увеличиваются с ростом температуры и концентрации кислорода в газовой фазе [1–3]. Так, в сухом кислороде [1] в интервале 450–824°С толщина окисла увеличивается примерно в пять раз. При общем давлении 1 атм и температурах 850 и 1050°С [3] получены слои толщиной 100 и 300 Å соответственно. В смесях кислорода с азотом [2] толщина слоя окисла на кремнии достигает 60 Å при парциальном давлении кислорода 7,6 мм рт. ст. и уменьшается до 35 Å при давлении 0,76 мм рт. ст. В экспериментах с давлением кислорода порядка нескольких мм рт. ст. и температурой 950°С слои толщиной 40–50 Å удаётся вырастить за пять часов [3], ещё выше это значение для низких температур, скорость термического окисления кремния, таким образом, не велика.

В данной работе сообщаются результаты исследования относительно быстрого (по сравнению с термическим) процесса окисления кремния в средах, активированных в конденсированном разряде и содержащих, кроме кислорода, аргон или азот, приводятся данные по влиянию температуры и состава газовой фазы.

Экспериментальная часть. Кремний <111> сопротивлением 1 Ом·см окисляли в послесвечении конденсированного разряда постоянного тока [4] при 100–800°С в активированной окисляющей среде. В работе использовали несколько вариантов получения активного кислорода. В первом варианте атомарный кислород (в основном состоянии) получали из активного азота [5]. В газовой фазе в этом случае, кроме атомарного, присутствовал также молекулярный азот и некоторое количество молекулярного кислорода как результат рекомбинации атомов. Концентрацию атомарного кислорода в реакционной зоне изменяли посредством изменения параметров разряда, влияя таким образом на степень диссоциации газа в разряде. Максимальная концентрация атомарного кислорода составляла 20–22%.

В остальных вариантах активный кислород получали, активируя в разряде либо только кислород либо смеси его с аргоном или азотом. В работе со смесями кислород и газ-разбавитель, предварительно очищенный в приборе ПГ, смешивали перед входом в разрядник, затем пропускали через ловушку с жидким азотом. Концентрацию активного кислорода на выходе из разряда меняли, варьируя его содержание в исходных смесях. Оно составляло в смесях с аргоном 10–90%, в смесях с азотом 3–75%. В опытах только с кислородом его сушили, пропуская через фильтр из волокнистых фильтрующих материалов при температуре жидкого азота, затем активировали в разряде. Пластины кремния помещали в потоке на расстоянии 11 см после разряда. В опытах с кислородом и со смесями его с азотом или аргоном концентрацию активного кислорода на выходе из разряда не определяли.

При исследовании температурной зависимости работали также с примесями кислорода в азоте. В этом случае использовали баллонный азот, содержание кислорода в котором понижали до 10⁻³%, пропуская газ через прибор ПГ. Такой азот активировали в разряде, концентрация атомарного азота в зоне контакта газа с кремнием достигала 20%.

Методика окисления описана ранее [4], здесь надо добавить только, что, работая с кислородом и смесями его с азотом или аргоном, учитывали отсутствие в наших опытах термического окисления. Поэтому, откачав вакуумную часть установки, последовательно устанавливали скорость протока газа, давление, температуру и только затем включали разряд, считая момент его включения за момент начала опыта. По окончании опыта слои на кремнии анализировали эллипсометрически, определяя толщину слоя окисла и показатель преломления.

Обсуждение результатов. Зависимость толщины слоя диоксида кремния от температуры приведена на рис. 1. Данные относятся к случаям окисления кремния активированным кислородом, атомарным кислородом в смесях с молекулярным азотом, активированным примесями кислорода в смесях атомарного и молекулярного азота. Продолжительность опытов в каждой серии измерений одинакова, поэтому аналогичная зависимость от температуры наблюдается и для скорости окисления кремния (кривая 5).

При одинаковом времени контакта с окисляющей средой во всех рассмотренных случаях толщина слоя окисла возрастала с ростом температуры. Степень влияния температуры зависела от давления газа, определялась концентрацией окисляющей компоненты.

Относительно слабая температурная зависимость наблюдалась в опытах с атомарным кислородом при общем давлении газа 0,4 гПа. В этом случае заметное окисление кремния отмечалось только начиная с 400°С, при 500°С скорость окисления возрастала до 10, при 800°С — до 27 Å/ч. Концентрация атомарного кислорода, напротив, убывала с ростом температуры, на входе в реакционную зону она менялась от 1,53·10⁻¹⁵ при 100°С до 1,01·10⁻¹⁵ см⁻³ при 500°С.

При общем давлении 3,3 гПа в экспериментах с атомарным кислородом (кривая 3) и с активированным кислородом (кривая 4) окисление отмечалось уже при

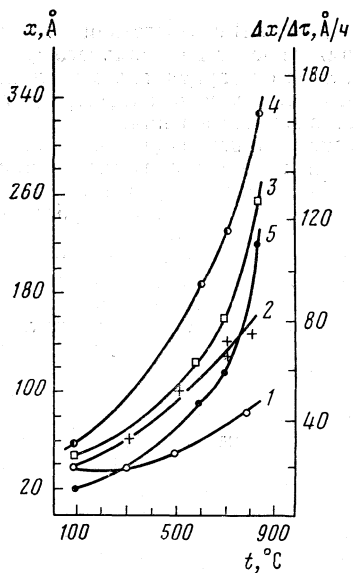


Рис. 1

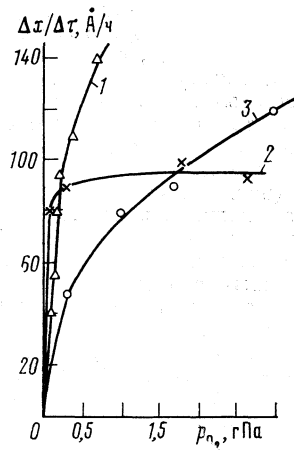


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости толщины слоя диоксида кремния (кривые 1-4) и скорости окисления (кривая 5, по данным кривой 3) от времени контакта кремния с активированной средой 2 ч: 1 - атомарный кислород, $p_{об}=0,4$ гПа, $[O]=17,5\%$; 2 - активированный азот с примесями кислорода, $p_{об}=3,3$ гПа, $[O_2]=10^{-3}\%$; 3 - атомарный кислород, $p_{об}=3,3$ гПа, $[O]=12\%$; 4 - активированный кислород, $p_{об}=3,3$ гПа; 5 - атомарный кислород, $p_{об}=3,3$ гПа, $[O]=12\%$

Рис. 2. Влияние парциального давления кислорода на скорость окисления при 800°C и $p_{об}=3,3$ гПа, времени контакта 2 ч: 1 - атомарный кислород, 2 - смеси кислорода с азотом, 3 - смеси кислорода с аргоном

самой низкой в опытах температуре -100°C . При 500°C скорость окисления в атомарном кислороде составляла 35, при 800°C - 95 Å/ч. Еще выше скорость окисления кремния в активированном кислороде: 65 и 145 Å/ч соответственно. Концентрация атомарного кислорода убывала в серии с общим давлением газа 3,3 гПа от $1,55 \cdot 10^{16}$ см $^{-3}$ при 100°C до $7,91 \cdot 10^{15}$ см $^{-3}$ при 800°C .

Анализируя экспериментальные данные, необходимо иметь в виду, что они получены при постоянном времени контакта кремния с окисляющей средой, но при переменной, возрастающей с ростом температуры, толщине слоя оксида. С ростом температуры растет влияние продукта на скорость реакции, которая зависит от двух параметров - температуры и толщины оксида.

Концентрация атомарного кислорода уменьшалась с ростом температуры. Это результат влияния температуры на процесс рекомбинации атомарного кислорода, поскольку активация газовой фазы и диссоциация кислорода происходит в разряде, вне зоны контакта кислорода с кремнием. Следовало ожидать, что падение концентрации атомарного кислорода, связанное с ростом температуры, приведет к уменьшению скорости окисления. Мы, однако, наблюдали обратную температурную зависимость, которую нельзя было объяснить влиянием температуры на состав газовой фазы, правильнее связать ее с процессами, протекающими в твердой фазе, например со скоростью диффузии окислителя через слой продукта реакции. Скорость переноса окислителя к поверхности кремния возрастает с ростом температуры, соответственно растет и скорость окисления. Кроме этого, с повышением температуры увеличивается степень активации кремния (его кристаллической решетки), что также может привести к росту скорости окисления.

Влияние парциального давления кислорода на скорость окисления кремния показано на рис. 2. Активный кислород образуется либо в разряде - в случае смесей кислорода с азотом или аргоном, - либо после разряда при добавлении в активный

азот окиси азота — опыты с атомарным кислородом. В соответствии с этим на рис. 2 представлены зависимости скорости окисления либо от парциального давления кислорода в исходной смеси на входе в разряд, либо от парциального давления атомарного кислорода на выходе из разряда. В последнем случае концентрацию атомарного кислорода рассчитывали по результатам газового титрования.

Для смесей кислорода с азотом или аргоном концентрация активного кислорода на выходе из разряда, естественно, меньше исходной его концентрации в смеси, к значениям которой отнесены на рис. 2 наблюдаемые скорости окисления. Интервал парциальных давлений, в котором реализуется наблюдаемая глубина окисления, растянут по сравнению с опытами по окислению атомарным кислородом. Если бы экспериментальные значения скорости отнесли к истинным значениям концентрации активного кислорода на входе в реакционную зону, различия между данными кривых 1 и 3 (рис. 2) в области небольших парциальных давлений кислорода уменьшились бы, а возможно и вообще исчезли бы, и значения скорости окисления на начальном участке совпали бы. Общий же характер зависимостей скорости окисления — парциальное давление кислорода не изменился бы.

Для разных вариантов окисления характер этих зависимостей различен. При окислении атомарным кислородом ($[O]=22\%$), разбавлением молекулярным азотом, или аргоном в смесях с активным кислородом (кривые 1 и 3) скорость окисления во всем интервале давлений возрастала, не достигая стационарных значений. В опытах со смесями активного кислорода с атомарным и молекулярным азотом иная картина — быстрое окисление при малых парциальных давлениях кислорода и достижение стационарных значений скорости при концентрации $\sim 5\%$. Толщина слоя окисла, соответствующая стационарному значению, 180–200 Å. Это значение заметно ниже тех, что могут быть получены в первой и третьей сериях экспериментов при другом составе газовой фазы.

Наблюдаемое в присутствии атомарного азота торможение процесса окисления следует объяснить участием азота в общем процессе, например на стадии адсорбции. Можно предположить, что атомарный азот адсорбируется параллельно с кислородом на поверхности диоксида, в результате чего часть адсорбционных центров оказывается недоступной для кислорода.

Возможно также, что изменение свойств оксидного слоя (меньшая доступность кремния для кислорода) связано с появлением в нем азота. Данные эллипсометрии, однако, не подтверждают такого предположения: показатели преломления слоев, выраженных в атмосфере с высокой концентрацией атомарного азота, лежат в пределах 1,48–1,52, т. е. совпадают с известными из литературы значениями для системы диоксид кремния — кремний. Некоторое отклонение в сторону больших величин объясняется существованием в системе пограничного слоя переменного состава.

ЛИТЕРАТУРА

1. Taft E. A. // J. Electrochem. Soc. 1984. V. 131. N 10. P. 2460.
2. Kamigaki J., Itoh J. // J. Appl. Phys. 1977. V. 48. № 7. P. 2891.
3. Raider S. J., Forget L. E. // J. Electrochem. Soc. 1980. V. 127. № 8. P. 1783.
4. Белова В. М., Карасева Н. С., Лонский Э. С. и др. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 6. С. 1699.
5. Kistiakowsky G. B., Volpi G. G. // J. Chem. Phys. 1957. V. 27. P. 1141.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Химический факультет

Поступила в редакцию
2.III.1988

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ МЕТАНА

Баскаков В. Я., Баскакова В. Б.

Исследована термодинамическая устойчивость метана в жидкой и газовой фазах, а также в закритической области. В закритической области обнаружена область пониженной устойчивости, определены параметры сверхкритической точки.

Проведем систематическое исследование устойчивости метана в жидкой и газовой фазах, а также в закритической области на основе теории термодинамической устойчивости [1]. Термодинамическая устойчивость определяется детерминантом устойчивости D , который для изотропной термомеханической системы (жидкость, газ) записывается в виде [1]:

$$D = \frac{\partial(T, -p)}{\partial(s, v)} = \begin{vmatrix} T/c_v & (\partial T/\partial v)_s \\ (-\partial p/\partial s)_v & (-\partial p/\partial v)_s \end{vmatrix}. \quad (1)$$

Здесь T — абсолютная температура, p — давление, s и v — удельная энтропия и удельный объем соответственно, c_v — удельная теплоемкость при постоянном объеме. Главные миноры (1): T/c_v и $(-\partial p/\partial v)_s$ определяют термическую и механическую устойчивости фазы соответственно; для устойчивых состояний фазы имеем

$$T/c_v > 0 \text{ и } (-\partial p/\partial v)_s > 0.$$

Детерминант устойчивости D определяет полную термодинамическую устойчивость фазы, которая существует до тех пор, пока $D > 0$. Как показано в [2], детерминант устойчивости D связан со скоростью звука u_s формулой

$$D = T u_s^2 \rho^2 / c_p, \quad (2)$$

где ρ — плотность, c_p — удельная изобарическая теплоемкость.

Рассмотрим поведение термодинамической устойчивости жидкой фазы метана, для чего проанализируем температурную зависимость D на докритических изобарах. На основе экспериментальных данных [3] по формуле (2) был проведен расчет $D(T)$ на докритических изобарах для жидкого метана (рис. 1). Как показали расчеты, устойчивость жидкой фазы CH_4 с повышением температуры T и приближением к точке фазового перехода первого рода — точке кипения температуры кипения T_c на рассчитываемых изобарах показаны пунктиром на рис. 1) заметно падает. Так, если на изобаре 4 МПа при 100 К значение $D = 1131,2 \cdot 10^7 \text{ кг}^2 \cdot \text{K}^2/\text{м}^6$, то при 185 К получим $D = 23,95 \cdot 10^7 \text{ кг}^2 \cdot \text{K}^2/\text{м}^6$. Вдали от точки перехода устойчивость уменьшается практически линейно при повышении температуры, но с приближением к точке перехода наблюдается появление нелинейности. Эта нелинейность нарастает по мере повышения давления и приближения к критической точке. Так, нелинейность на изобаре 2 МПа проявляется за 15 К до точки перехода, а на изобаре 4 МПа — уже за 35 К.

Были подобраны эмпирические формулы для расчета устойчивости жидкого метана. При $100 \text{ К} \leq T \leq 150 \text{ К}$

$$D = 243 \cdot 10^8 \tau - 138,7818 \cdot 10^7 \pi \quad (3)$$

и при $T > 150 \text{ К}$

$$D, \text{ кг}^2 \cdot \text{K}^2/\text{м}^6 = (1509,212 \tau - 157,369 \pi + 3874,161 \tau^2) \cdot 10^7, \quad (4)$$

где $\tau = (T_{кр} - T)/T_{кр}$; $\pi = (p_{кр} - p)/p_{кр}$, $T_{кр} = 190,77 \text{ К}$, $p_{кр} = 4,626 \text{ МПа}$. В критической точке $\tau = \pi = 0$ и $D = 0$. Отклонения значений D , рассчитанных по формуле (3) и (4), от значений, рассчитанных по формуле (2), не превышают $\pm 2,5\%$.

Таким образом, по формулам (3) и (4) сравнительно легко и просто рассчитать полную термодинамическую устойчивость жидкого метана на любой докритической изобаре. Из рис. 1 видно, что повышение давления приводит к повышению устойчивости жидкой фазы метана.

Перейдем теперь к анализу термодинамической устойчивости газовой фазы метана. На основании формулы (2) и экспериментальных данных [3] проведен расчет температурной зависимости на изобарах 1, 2, 3, 4 МПа от температур перехода до 700 К (рис. 2). Устойчивость газовой фазы метана ведет себя иначе,

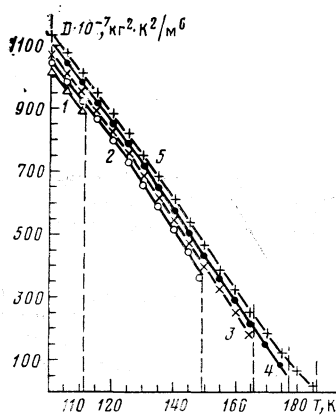


Рис. 1

Рис. 1. Термодинамическая устойчивость жидкой фазы метана; 1 — 0,1; 2 — 1; 3 — 2; 4 — 3; 5 — 4 МПа

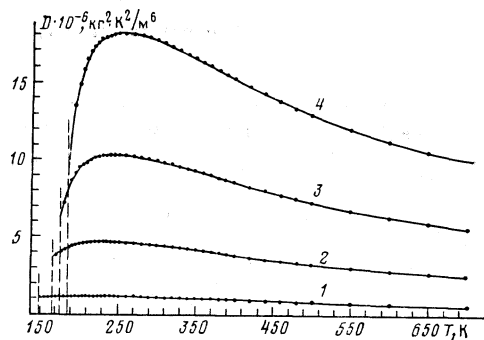


Рис. 2

Рис. 2. Термодинамическая устойчивость газовой фазы метана; 1 — 1, 2 — 2, 3 — 3, 4 — 4 МПа

чем устойчивость жидкой фазы. На изобарах 2, 3, 4 МПа четко проявляется максимум D . Район изменения температуры максимумов D — от 220 К при 1 МПа до 260 К при 4 МПа. Из рис. 2 видно, что и в газовой фазе, так же как и в жидкой, повышение давления увеличивает устойчивость фазы.

По эмпирической формуле

$$D = 3 \cdot 10^7 (1 - \pi)^2 \tau_1^{0,095} e^{-0,35},$$

где $\pi = (p_{кр} - p) / p_{кр}$, $\tau_1 = (T - T_{кр}) / T_{кр}$, можно рассчитать устойчивость газовой фазы метана на любой докритической изобаре и при любой температуре $T > T_{кр}$.

Перейдем теперь к анализу поведения устойчивости метана в закритической области. Еще в 1869 г. Т. Эндрьюс, а в 1948 г. Я. И. Френкель предположили, что в закритической области происходит фазовый переход жидкость — газ, связанный с изменением структуры. Но в отличие от докритической области этот переход осуществляется непрерывно в микрогетерогенной форме. Если действительно происходит фазовый переход между квази фазами в закритической области, то возникает вопрос о местоположении перехода. Как известно, граница раздела фаз при $T < T_{кр}$ легко определяется экспериментально. На закритических изобарах при $T > T_{кр}$ граница квази фаз экспериментально не прослеживается.

В 60–70-х годах широко распространилось предположение, что границей раздела квази фаз в закритической области следует считать линию экстремумов изодинамических коэффициентов c_p/T , $(-\partial v / \partial p)_T$ и $(\partial v / \partial T)_p$. Но, как оказалось, линии экстремумов различных термодинамических свойств в закритической области не совпадают. Так, например, для воды максимумы на изобарах c_p/T и $(\partial v / \partial T)_p$ резко расходятся по мере удаления от критической точки, и уже при $p = 45$ МПа расхождение между ними составляет ~ 14 К, а величина dp/dT вдоль этих линий различается на 33%. Кроме того, в настоящее время отсутствуют сколько-нибудь убедительные опытные данные, которые позволили бы отдать предпочтение одной из производных в качестве условной границы квази фаз. Таким образом, ясности в этом вопросе нет.

Попытаемся разобраться в данном вопросе, исходя из основных положений теории термодинамической устойчивости [1]. Согласно теории, при приближении фазы к фазовому переходу первого рода — точке кипения — устойчивость фазы D падает как слева, так и справа от точки перехода, в самой же точке перехода наблюдается скачок D и, следовательно, $\Delta D \neq 0$. Переходы, для которых величина D конечна в области перехода, но $\Delta D = 0$, получили название закритических переходов. Из этого определения следует, что область перехода для закритических переходов есть область пониженной устойчивости D . Очевидно, что в критической

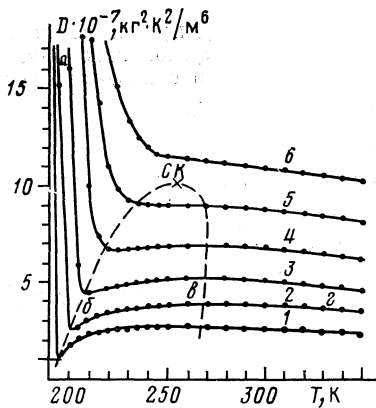


Рис. 3

Рис. 3. Термодинамическая устойчивость метана в закритической области; 1 – 5, 2 – 6, 3 – 7, 4 – 8, 5 – 9, 6 – 10 МПа

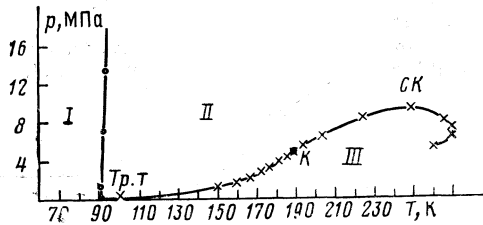


Рис. 4

Рис. 4. Фазовая диаграмма p - T для метана; I – твердая фаза, II – жидкость, III – пар (газ)

точке устойчивость жидкой и газовой фаз в отдельности падает до нуля и $\Delta D=0$.

Исходя из основ теории термодинамической устойчивости, чтобы определить границу квазифаз, необходимо проанализировать температурную зависимость D на закритических изобарах. На основе экспериментальных данных [3] проведен расчет температурной зависимости D на шести изобарах в закритической области метана. Данные расчета представлены на рис. 3. Расчеты показали, что при $T > T_{кр}$ на закритических изобарах наблюдается область аномального поведения D : вначале устойчивость D стремительно падает (участок ab), затем устойчивость заметно возрастает (участок bc) и затем слабо падает (участок cd).

Таким образом, из расчетов следует, что полная устойчивость фазы D в закритической области проходит через область пониженной устойчивости (область минимумов D). С повышением давления минимумы смещаются вправо и становятся менее резкими; область bc уменьшается, обращаясь в нуль в сверхкритической точке (CK). Следовательно, область аномального поведения D (назовем ее областью C) ограничена и по температуре и по давлению. На рис. 3 эта область выделена пунктиром.

Параметры сверхкритической точки для метана: $p_{ск}=9,2$ МПа, $T_{ск}\sim 255$ К; в приведенных координатах: $\pi=p_{ск}/p_{кр}=1,988$, $\tau=T_{ск}/T_{кр}=1,352$.

С физической точки зрения, область C есть область развитых флуктуаций [1], и, следовательно, в закритической области метана происходит закритические переходы, обусловленные флуктуационным характером перехода. В критической точке наблюдается аномальный рост флуктуаций.

Круг критических явлений за последние годы значительно расширился. Закритические переходы наблюдаются в ферромагнетиках и сегнетоэлектриках, при α - β -переходе в кварце, в лиотропных жидких кристаллах, в кристаллических полимерах, бинарных сплавах и др.

Представим область C на фазовой диаграмме p - T (рис. 4). Как и следовало ожидать, область C расположена справа от критической точки K и занимает по температуре диапазон от 190,77 до 270 К и по давлению от 4,626 до 9,2 МПа. Принято считать, что кривая фазового равновесия в случае перехода жидкость – пар заканчивается критической точкой. Однако расчеты показывают (рис. 4), что кривая закритических переходов является продолжением кривой фазового равновесия за критическую точку (квазиспиналь K - CK).

Таким образом, естественно полагать, что условная граница перехода квазифаз есть квазиспиналь K - CK . В области C вещество не является ни жидким, ни газообразным, обладая одновременно наличием свойств, характерных для этих

двух состояний. Причина этого — развитие флуктуаций, приводящее к возникновению флуктуационных зародышей обеих фаз, непрерывно переходящих друг в друга, а поэтому не обладающих резко выраженными границами с поверхностным натяжением.

ЛИТЕРАТУРА

1. Семенченко В. К. Избранные главы теоретической физики. 2-е изд., испр. и доп. М.: Просвещение, 1966.
2. Баскакова В. Б. // Журн. физ. химии. 1966. Т. 40. № 11. С. 2922.
3. Термодинамические свойства метана. М.: Изд-во стандартов, 1979.

Поступила в редакцию
9.III.1988

УДК 536.7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ И ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ МЕТАНА

Баскакова В. Б., Баскаков В. Я.

Проанализирована связь детерминанта устойчивости D с поверхностным натяжением σ . Проведен расчет σ на докритических изобарах для жидкого метана. Рассмотрено поведение молекулярного комплекса при повышении температуры на докритических изобарах для метана. Обнаружена область (~ 120 К), в которой число молекул в комплексе минимально и среднее межмолекулярное расстояние L резко изменяет температурный ход.

Теория термодинамической устойчивости развита в работах В. К. Семенченко [1] и его учеников. величиной, определяющей термодинамическую устойчивость фазы является детерминант устойчивости D . Для изотропной термомеханической системы он записывается в виде:

$$D = \frac{\partial(T, -p)}{\partial(s, v)} = \begin{vmatrix} T/c_v & (\partial T/\partial v)_s \\ (-\partial p/\partial s)_v & (-\partial p/\partial v)_s \end{vmatrix},$$

где T — абсолютная температура, P — давление, s и v — удельная энтропия и удельный объем соответственно, c_v — удельная теплоемкость при постоянном объеме.

Детерминант устойчивости можно вычислять разными способами, например, через изодинамический детерминант либо через скорость звука и др. Связь D со скоростью звука u_s проанализирована в [2], показано, что

$$D = T u_s^2 \rho^2 / c_p, \quad (1)$$

где ρ — плотность вещества фазы, c_p — удельная изобарная теплоемкость. Еще в 1950 г. Альтенбург [3] нашел количественную зависимость между скоростью звука в жидкости и поверхностным натяжением данной жидкости σ :

$$u_s = \alpha \sigma^{1/2} (N_A / \rho^2 \mu)^{1/6}, \quad (2)$$

где N_A — постоянная Авогадро, μ — молярная масса, коэффициент α зависит от природы жидкости и не зависит от p и T .

Подставляя (2) в (1), находим

$$D = \frac{\alpha^2 T \sigma}{c_p} \left(\frac{N_A \rho^4}{\mu} \right)^{1/3}. \quad (3)$$

Как видно из (3), устойчивость жидкой фазы связана с поверхностным натяжением σ — увеличение σ повышает устойчивость фазы и наоборот. В критической точке $\sigma=0$ и $D=0$.

Поскольку детерминант D может быть рассчитан разными способами, в том

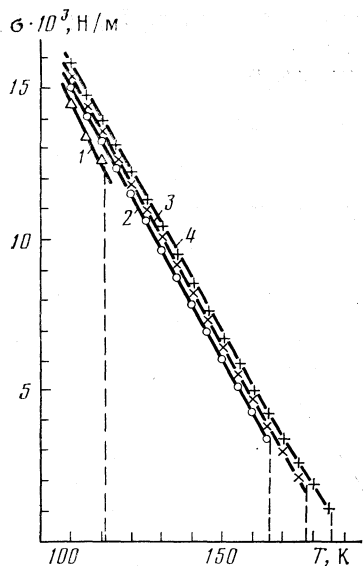


Рис. 1

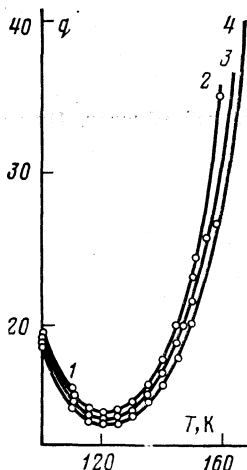


Рис. 2

Рис. 1. Поверхностное натяжение метана на изобарах 0,1 (1), 2 (2), 3 (3) и 4 МПа (4), пунктиром показаны значения T_b .

Рис. 2. Температурные зависимости числа молекул в комплексе на изобарах 1-4 (см. рис. 1)

Рис. 3. Температурные зависимости среднего межмолекулярного расстояния L в жидком метане на изобарах 1 (1), 2 (2), 3 (3) и 4 МПа (4), значения T_b : 1 - 149,1; 2 - 165,85; 3 - 177,25; 4 - 186 К

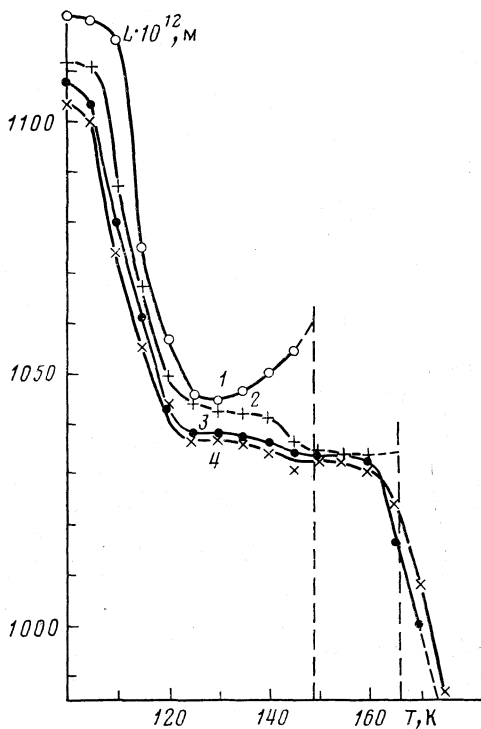


Рис. 3

числе даже без использования значений скорости звука, то формула (3) приобретает уже самостоятельное значение. Из (3) находим

$$\sigma = D c_p / \alpha^2 T (N_A \rho^4 / \mu)^{1/2}. \quad (4)$$

Формула (4) позволяет рассчитать σ на любой изобаре, если известны D , c_p и ρ как функции температуры.

В работе [4] проведено систематическое исследование термодинамической устойчивости метана на докритических изобарах для жидкой и газовой фаз, а также в закритической области. Оказалось, что устойчивость жидкой фазы метана практически линейно падает при повышении температуры и приближении к температуре кипения — точке фазового перехода первого рода. Вблизи температуры кипения T_c наблюдается незначительная нелинейность.

Используя табличные данные для метана [5], определив коэффициент $\alpha = 4,54$ из данных при атмосферном давлении [6], по формуле (4) мы рассчитали температурную зависимость σ на изобарах 0,1; 2, 3, 4 МПа (рис. 1). Из рис. 1 видно, что поверхностное натяжение метана, так же как и устойчивость жидкой фазы D [4], практически линейно уменьшается с повышением температуры. При этом повышение давления, хотя и незначительно, но увеличивает σ .

Поверхностное натяжение метана при повышенных давлениях экспериментально практически не исследовано, поэтому проведенный расчет σ представляет определенный интерес. Знание поверхностного натяжения в широкой области температур и давлений позволяет проанализировать поведение молекулярных комплексов в жидкости. На основании картины дифракции рентгеновских лучей можно предположить, что в жидкости существуют упорядоченные группировки рассеивающих центров, т. е. жидкость состоит из молекулярных комплексов. Число молекул в таком комплексе определим из формулы, предложенной Н. Н. Федякиным [7]:

$$q = \eta^2 3RT / 0,28^2 \pi^2 \sigma^2 \mu, \quad (5)$$

где η — динамическая вязкость, R — универсальная газовая постоянная. Для метана формула (5) запишется в виде:

$$q = 2,01 \cdot 10^3 \eta^2 T / \sigma^2. \quad (6)$$

Результаты расчета q по формуле (6) приведены на рис. 2. Данные по вязкости взяты из работы [6], поверхностное натяжение рассчитано по формуле (4). Расчеты показали, что на изобаре 0,1 МПа при 100 К число молекул в комплексе равно 20, с повышением температуры значение q падает до 15—16 при 110 К. На изобарах 2, 3, 4 МПа четко просматривается минимум q , приходящийся на всех изобарах на ~ 120 К. Число $q_{\text{мин}} = 13 \div 14$; при $T > 120$ К величина q быстро возрастает. Как видно из рис. 2, повышение давления уменьшает величину q . Так, при 150 К на изобаре 2 МПа значение $q = 23$, а на изобаре 4 МПа — $q \sim 20$.

Необходимо отметить, что термодинамическая устойчивость жидкой фазы метана D не отреагировала на изменение числа q — в области 120 К кривая $D(T)$ гладкая, без особенностей. Возможно, это связано с тем, что для метана изменение $\Delta q = 4 \div 5$, т. е. незначительно. У воды, например, при 0°С на изобаре 20 МПа $q \sim 260$, затем с повышением температуры резко падает до значений $q_{\text{мин}} \sim 10$. Таким образом, $\Delta q \sim 250$, и устойчивость воды проходит через четкий максимум в области температур, в которой начинается область минимальных значений q . Итак, при ~ 120 К в жидкой фазе метана число молекул в комплексе минимально. Естественно возникает вопрос: какая физическая величина должна отреагировать на это событие? Наверное, среднее межмолекулярное расстояние.

Как известно из [8], еще в 1934 г. А. Кардос, а затем в 1955 г. Сакиадис и Дж. Коатс предложили формулу для теплопроводности жидкости:

$$\lambda = \rho u_s c_p L, \quad (7)$$

где λ — коэффициент теплопроводности жидкости, $L = \Delta - d$ — среднее межмолекулярное расстояние или расстояние между поверхностями молекул, Δ — расстояние между центрами молекул диаметром d . Из (7) находим

$$L = \lambda / \rho u_s c_p. \quad (8)$$

По формуле (8) на основании данных [5, 9] была рассчитана температурная зависимость L на докритических изобарах для метана. Результаты расчета приведены на рис. 3. Как видно, с повышением давления качественно изменяется температурный ход величины L . Так, если на изобаре 1 МПа наблюдается минимум L при ~ 129 К, то на изобарах 3 и 4 МПа ход кривой $L(T)$ принципиально

яной. В интервале температур $100 \text{ K} \leq T \leq 123 \text{ K}$ наблюдается заметное уменьшение L с возрастанием температуры; в области $123 \div 160 \text{ K}$ ход кривой резко меняется, затем при $T > 160 \text{ K}$ снова L резко уменьшается. Однако, если вначале $L_3 \text{ мПа} > L_4 \text{ мПа}$, то после 160 K имеем $L_4 \text{ мПа} > L_3 \text{ мПа}$. Это обстоятельство дает основание предполагать, что в жидком метане при $\sim 120 \text{ K}$ начинается перестройка фазы и происходит подготовка к критическому состоянию. Напомним, что для метана $T_{\text{кр}} = 190,77 \text{ K}$, $p_{\text{кр}} = 4,626 \text{ МПа}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Семенченко В. К. Избранные главы теоретической физики. М.: Просвещение, 1966.
2. Баскакова В. Б. // Журн. физ. химии. 1966. Т. 40. № 11. С. 2922.
3. Altenburg K. // Z. Phys. Chem. 1950. В. 195. S. 145.
4. Баскаков В. Я., Баскакова В. Б. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 4.
5. Термодинамические свойства метана. М.: Изд-во стандартов, 1979.
6. Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972.
7. Федякин Н. Н. // Журн. физ. химии. 1978. Т. 52. № 1. С. 37.
8. Рид Р., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. М.: Мир, 1964. С. 222.
9. Варгафтик Н. Б., Филиппов Л. П., Тарзиманов А. А., Юрчак Р. П. Теплопроводность газов и жидкостей. М.: Изд-во стандартов, 1970.

Поступила в редакцию
9.III.1988

УДК 541.135.2

САМОДИФFUЗИЯ МОЛЕКУЛ ВОДЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Загайнов В. М., Севрюгин В. А., Алексеева С. И., Емельянов М. И

Представлены концентрационные и температурные зависимости коэффициентов самодиффузии (D) молекул воды в водных растворах галогенидов щелочных металлов, полученные методом импульсного ЯМР. Впервые показана экспоненциальная зависимость D молекул воды от концентрации ионов в широком диапазоне концентраций и при разных температурах: $D = D_a \exp(\sum k_i n_i)$, где n_i — концентрация ионов i -го сорта. Установлено, что для отрицательно гидратированных ионов параметр k_i , характеризующий их влияние на подвижность молекул воды в растворе, сильно зависит от температуры, тогда как для положительно гидратированных ионов температурная зависимость k_i незначительна. Определены значения k_i для ряда ионов.

Особенности самодиффузии молекул воды в водных растворах электролитов объясняют обычно на основе представлений, связанных с понятиями положительной и отрицательной гидратации ионов [1]. При этом для описания экспериментально наблюдаемых концентрационных зависимостей коэффициентов самодиффузии (D) используют полученное в рамках этих представлений выражение [2], которое для 1–1-электролитов, содержащих положительно и отрицательно гидратированные ионы, записывается в виде:

$$D = D_a \left[1 + \frac{N}{1-N} m_+ \left(\frac{D_i}{D_a} - 1 \right) + \frac{N}{1-N} m_- \left(\frac{j_-}{j_a} - 1 \right) \right]. \quad (1)$$

Здесь D , D_a и D_i — коэффициенты самодиффузии молекул воды в растворе, в чистой воде и положительно гидратированных ионов соответственно; N — концентрация раствора в молярных долях; j_a и j_- — частоты активированных скачков молекул воды в чистой воде и вблизи отрицательно гидратированных ионов; m_+ и m_- — числа гидратации. Однако выражение (1) удовлетворительно описывает концентрационные зависимости D лишь в разбавленных растворах с $N < 0,015$.

В данной работе на основе экспериментально полученных результатов показан экспоненциальный характер концентрационных зависимостей D для молекул воды в широком диапазоне концентраций и сделана попытка выделения вкладов отдельных ионов.

Экспериментальная часть. Измерения проводились на ЯМР-релаксметре [3] с резонансной частотой протонов 18,9 МГц. Значения D определялись из затухания сигнала спинного эха, получаемого двухимпульсной последовательностью Хана при наложении постоянного во времени градиента внешнего магнитного поля g . Интервал времени τ между радиочастотными импульсами последовательности устанавливался в пределах от 10^{-3} до 10^{-1} с. Максимальное значение градиента g составляло $5 \cdot 10^{-2}$ Тл/м. Диффузионное затухание $A(g)$ при всех условиях эксперимента было экспоненциальным и описывалось выражением вида

$$A(g) = A_0 \exp(-\frac{2}{3} \gamma^2 g^2 \tau^3 D),$$

где A_0 — амплитуда сигнала эха при $g=0$, γ — гиромагнитное отношение протона. Погрешность определения D не более 4%.

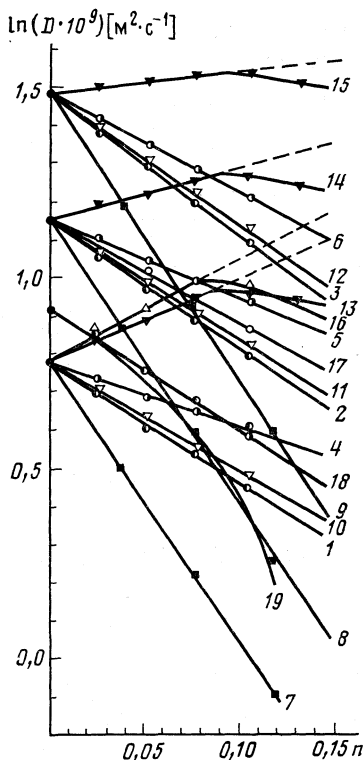


Рис. 1

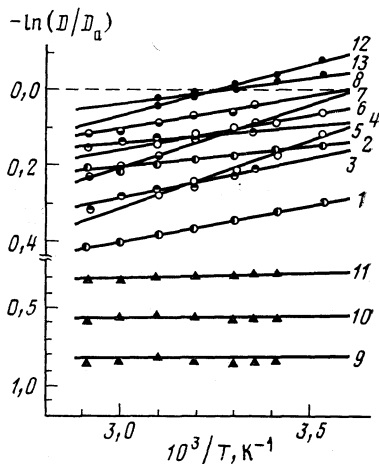


Рис. 2

Рис. 1. Концентрационные зависимости D для молекул воды в растворах LiCl (1–3, 18, 19), LiI (4–6), Li₂SO₄ (7–9), KF (10–12), KI (13–15), CsBr (16), LiCl+LiI (17) при 293 (1, 4, 7, 10, 13, 16), 298 (18, 19), 308 (2, 5, 8, 11, 14, 17) и 323 К (3, 6, 9, 12, 15); кривая 19 рассчитана по формуле (1). Точки при $n=0$ соответствуют значениям D для молекул чистой воды при соответствующих температурах

Рис. 2. Температурные зависимости D для молекул воды в растворах LiCl (1, 2), NaCl (3, 4), LiI (5, 6), NaI (7, 8), Li₂SO₄ (9–11) и KCl (12, 13) при различных концентрациях: 1, 3, 5, 7 — 0,105; 2, 4, 6, 8, 12 — 0,051; 9 — 0,117; 10 — 0,077; 11 — 0,038; 13 — 0,025

Для приготовления растворов использовались соли марки «ч. д. а.» и бидистиллированная вода. Концентрация растворов контролировалась по плотности.

Обсуждение результатов. На рис. 1 в координатах $\ln D - n$ представлены полученные нами концентрационные зависимости D для молекул воды в растворах LiCl, LiI, Li₂SO₄, KF и KI при различных температурах. Значения D в растворах CsBr взяты из работы [4]. Используемая здесь концентрация ионов n определялась как отношение общего числа ионов к числу молекул воды в растворе. Для сравнения на том же рисунке приведена рассчитанная по (1) концентрационная зависимость D для растворов LiCl при 298 К. Необходимые для расчета величины

взяты из работ [4, 5]. Как видно, рассчитанная (кривая 19) и экспериментальная (кривая 18) концентрационные зависимости D согласуются лишь при $n < 0,03$.

Из представленных на рис. 1 экспериментальных результатов следует, что концентрационные зависимости D в растворах LiCl, LiI, Li₂SO₄ и KF во всем исследованном концентрационном интервале, а в растворах KI и CsBr при $n < 0,08$ могут быть описаны выражением вида

$$D = D_a \exp(kn), \quad (2)$$

где k — параметр, величина и знак которого определяются полным составом раствора и в общем случае зависит от температуры.

На рис. 2 представлены температурные зависимости D в исследованных растворах при различных концентрациях. Обращает на себя внимание идентичность температурных зависимостей в растворах LiCl и NaCl (кривая 1, 3 и 2, 4 соответственно), а также в растворах LiI и NaI (кривая 5, 7 и 6, 8 соответственно) при одинаковых концентрациях. Объяснить это можно, лишь допустив, что определяющий вклад в температурную зависимость k в выражении (2) для этих растворов вносят ионы Cl⁻ и I⁻. Из того же рисунка видно, что для растворов Li₂SO₄ зависимость параметра k от температуры незначительна. Если учесть, что при рассматриваемых температурах Li⁺, Na⁺, F⁻ и SO₄²⁻ относятся к положительно гидратированным, а K⁺, Cs⁺, Br⁻, I⁻ и Cl⁻ к отрицательно гидратированному иону, то можно предположить, что влияние ионов с разным «знаком» гидратации на трансляционную подвижность молекул воды различно. Более того, значительная температурная зависимость k имеет место лишь в том случае, когда раствор содержит отрицательно гидратированные ионы. Из этого предположения следует, что можно разделить вклады ионов с разным знаком гидратации и переписать (2) в виде:

$$D = D_a \exp[k_+n_+ + k_-n_-], \quad (3)$$

где n_+ и n_- — концентрации положительно и отрицательно гидратированных ионов ($n_+ + n_- = n$); k_+ и k_- — температурнозависимые параметры, характеризующие их вклады в изменение трансляционной подвижности молекул воды, причем температурная зависимость $k_-(T)$ значительно сильнее, чем зависимость $k_+(T)$.

Поскольку отмеченные характерные особенности концентрационных зависимостей D наблюдаются в растворах солей с любой комбинацией знаков гидратации ионов и сохраняются в их смесях, то выражение (3) можно обобщить и записать в виде:

$$D = D_a \exp \left[\sum_i k_i n_i \right], \quad (4)$$

где k_i и n_i относятся к ионам i -го сорта ($\sum_i n_i = n$). Подтверждением справедливости (4) служит то, что концентрационная зависимость D в смесях растворов LiCl и LiI (рис. 1, кривая 17) с равной концентрацией ионов Cl⁻ и I⁻ ($n_{Cl} = n_I = 0,5n$) описывается выражением (2), в котором значение k совпадает со среднеарифметическим значением параметров k для растворов LiCl (рис. 1, кривая 2) и LiI (рис. 1, кривая 5) в полном соответствии с (4), $k = 1/2(k_{LiCl} + k_{LiI})$.

Анализ температурно-концентрационных зависимостей D в исследованных растворах позволил определить значения параметра k для ряда ионов, которые приведены в таблице с точностью $\pm 0,3$.

Следует отметить, что область концентраций, в которой выполняется соотношение (4), определяется полным составом раствора. Если растворы содержат положительно гидратированные катионы или (и) анионы, то выражение (4) выполняется во всем исследованном концентрационном диапазоне. Если растворы содержат только отрицательно гидратированные ионы, то наблюдаемое при $n > 0,08$ отклонение от указанной зависимости объясняется, по-видимому, образованием в таких растворах ионных ассоциатов [6, 7].

T, K	Li ⁺	K ⁺	F ⁻	Cl ⁻	I ⁻	SO ₄ ²⁻
293	-6,8	0,6	-6,3	0,6	3,5	-8,1
308	-6,8	0,0	-6,5	0,0	2,6	-8,7
323	-6,8	-0,5	-6,6	-0,5	1,7	-9,2

ЛИТЕРАТУРА

1. Самойлов О. Я. // Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд-во АН СССР, 1957.
2. Валиев К. А., Емельянов М. И. // Журн. структ. химии. 1964. Т. 5. № 5. С. 670.
3. Загайнов В. М., Емельянов М. И. // Некоторые вопросы физики жидкости. Казань: Изд. КГПИ, 1979. Вып. 7. С. 93.
4. Емельянов М. И. // Журн. структ. химии. 1965. Т. 6. № 2. С. 293.
5. Hertz H. G., Tutch R., Versmold H. // Ber. Buns. Phys. Chem. 1971. В. 75. № 11. S. 1177.
6. Соловкин А. С. // Журн. структ. химии. 1973. Т. 14. № 5. С. 921.
7. Фишкис М. Я., Соболева Т. Е. // Там же. 1974. Т. 15. № 2. С. 186.

Марийский государственный педагогический институт
им. Н. К. Крупской
Иошкар-Ола

Поступила в редакцию
18.III.1988

УДК 532.529

ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ СТАБИЛИЗАЦИИ МИКРОПУЗЫРЬКОВ I. РАСЧЕТ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ

Евтушенко И. А.

Получена зависимость для расчета электростатического давления у поверхности газового микропузырька с учетом образования двойного электрического слоя. Показано, что стабильное существование микроскопических пузырьков может быть объяснено совместным действием двух механизмов: электростатической стабилизацией и уменьшением поверхностного натяжения при малых радиусах кривизны поверхности газовых пузырьков. Для воды выполнена оценка коэффициента пропорциональности в зависимости поверхностного натяжения от радиуса пузырька.

Процессы возникновения и развития кавитации, кипения в существенной мере связаны с объемной прочностью жидкости, которая зависит от количества и размеров имеющихся в жидкости парогазовых включений. Специальные методы исследований обнаруживают высокие концентрации микроскопических парогазовых неоднородностей. Однако, согласно традиционному теоретическому подходу [1], малые газовые пузырьки должны быстро растворяться в жидкости вследствие больших поверхностных давлений $2\sigma/R$.

Возможным механизмом стабилизации микропузырьков в объеме жидкости может быть адсорбция ионов на поверхности раздела, приводящая к возникновению стабилизирующей силы. Гипотеза электрической стабилизации микропузырьков была высказана П. Айзенбергом (см. [1]), экспериментальное исследование влияния растворимых в воде солей на кавитационную прочность было выполнено в работе [2]. Существующие в настоящее время методы расчета электростатического давления на границе пузырька [2, 3] ограничиваются случаем, когда весь заряд сконцентрирован на поверхности раздела в виде монослоя.

В реальных жидкостях всегда присутствуют ионы обоих знаков, что приводит к образованию двойного электрического слоя (ДЭС) у границы микропузырька. Зависимость электростатического потенциала от радиуса в ДЭС существенно меняется по сравнению с использованной в [2, 3], что необходимо учитывать при оценке устойчивости микропузырьков.

Влияние электрических зарядов на стабилизацию пузырька газа связано с ролью свободной энергии электрического поля ДЭС, электростатическое давление может быть определено как

$$P_{эл} = - \frac{1}{4\pi R^2} \frac{\partial \psi_{эл}}{\partial R}, \quad (1)$$

где $\psi_{эл} = \int \epsilon_0 \epsilon E^2 dV/2$ — свободная энергия электрического поля, R — радиус пузырька.

Стабилизирующее электростатическое давление определяется напряженностью осредненного макроскопического поля у границы раздела, т. е. структурой и свойствами плотной области ДЭС

$$p_{эл} = \frac{\epsilon_0 \epsilon}{2} \left(\frac{\partial \phi}{\partial r} \right)^2 / R. \quad (2)$$

В предельном случае, когда отсутствует двойной электрический слой, т. е. при $\phi \sim 1/r$ выражение (2) переходит в зависимости, полученные в [2, 3] с точностью до постоянного коэффициента.

В настоящее время не существует четкой методики расчета электрического поля в плотной области Штерна, что связано со сложностью процессов образования и недостаточной изученностью ее структуры. При отсутствии специфической адсорбции на поверхности пузырька структура двойного электрического слоя у поверхности раздела определяется электростатическими силами. При $\chi R < 1$ электростатический потенциал в ДЭС изменяется по закону $\phi \sim \exp(-\chi r)/r$ [4]. Тогда с учетом (2) имеем

$$p_{эл} = (\epsilon_0 \epsilon / 2) (\phi_0^2 / R^2) [1 + \chi R]^2, \quad (3)$$

где ϕ_0 — потенциал поверхности, χ^{-1} — дебаевский радиус экранирования иона. Зависимость (3) справедлива при небольших значениях отношений ϕ_0/kT .

Следует отметить, что (3) можно использовать и при наличии специфической адсорбции, но при этом следует учитывать сложную зависимость потенциала ϕ_0 от концентрации ионов. Электростатическое давление, рассчитанное по (3), превышает соответствующие значения, полученные без учета образования ДЭС ($\chi=0$).

Рассмотрим стабилизацию кавитационных пузырьков в воде при наличии растворенных солей. Молекулы воды, обладающие дипольным моментом, в поверхностном слое ориентируются таким образом, что в среднем 1/30 их доли располагается отрицательным полюсом в сторону газовой фазы [3]. В результате у поверхности раздела возникает электрическое поле, которое притягивает отрицательные ионы из раствора. В слое дипольных молекул воды создается разность потенциалов $\phi_0 = 260$ мВ. Зависимость (3) можно рассматривать как оценку снизу для электростатического давления на границе газовых пузырьков в воде.

Зависимость (3) качественно верно отражает изменение величины $p_{эл}$ от концентрации ионов в объеме жидкости ($\chi \sim n_i^{1/2}$). Эксперименты В. А. Акуличева [2] по измерению порогового давления акустической кавитации p_k при изменении в воде концентрации растворенных солей показали, что в области низких концентраций ($c \leq 5$ моль/м³) присутствие в воде ионов существенно уменьшает давление p_k , при высоких концентрациях наступает насыщение зависимости $p_k = f(c)$. При малых концентрациях увеличение значения c приводит к увеличению числа противоионов, к соответствующему росту χ и $\left. \frac{\partial \phi}{\partial r} \right|_R$. При этом возрастает стабилизирующее электростатическое давление $p_{эл}$ (см. (2), (3)).

Дальнейшее увеличение концентрации растворимых солей приводит к насыщению слоя противоионами [4]. Предельное насыщение двойного слоя соответствует случаю, когда радиус экранирования иона порядка нескольких эффективных радиусов молекулы, т. е. $\chi^{-1} \sim 10^{-9}$ М. Тогда для концентрации ионов в объеме получим оценку $n_{пр} \sim 3 \cdot 10^{25}$ м⁻³, что удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными [2]: $n_{пр} \sim (0,3 \div 0,6) \cdot 10^{25}$ м⁻³.

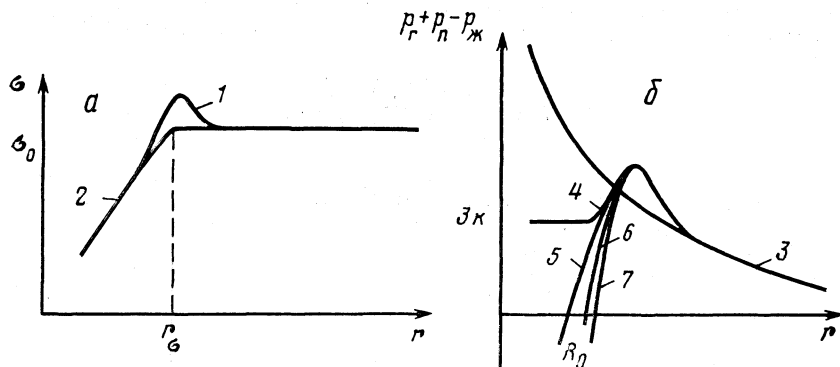
Однако учет одного механизма электростатической стабилизации газовых микропузырьков в воде не позволяет объяснить их устойчивое существование в чистой воде ($\chi \rightarrow 0$), поскольку стабилизирующее давление становится сравнимым с поверхностным давлением $2\sigma/R$ только при радиусах порядка молекулярных.

При малых радиусах кривизны поверхности газового пузырька необходимо учитывать быстрое уменьшение поверхностного натяжения [5]: $\sigma = k_\sigma R$. Предполагая, что в воде, очищенной от примесей ($\chi \rightarrow 0$), при низких газосодержаниях стабильно существуют микропузырьки радиусом $R \sim 10^{-8} \div 10^{-7}$ м, определим порядок коэффициента пропорциональности k_σ , исходя из того, что устойчивое существование зародышей в воде обеспечивается двумя механизмами: электростатическим и механическим уменьшения поверхностного натяжения.

На границе микроскопического пузырька должно выполняться следующее условие:

$$p_r + p_n = p_k + 2\sigma(R)/R + d\sigma/dR - p_{эл},$$

где p_r , p_n , p_k — соответственно давление газа, пара и жидкости. Тогда с учетом



Зависимости коэффициента поверхностного натяжения от радиуса: 1 — по данным [6]; 2 — $\sigma = k_\sigma R$ и зависимости давления газа в пузырьке от его радиуса с учетом электростатической стабилизации: 3 — $p_r + p_n - p_{ж} = 2\sigma/R$; 4 — по данным [6], $p_{эл} = 0$; 5, 6, 7 — при различных концентрациях ионов ($\chi_5 < \chi_6 < \chi_7$)

принятых допущений имеем

$$d\sigma/dR + 2\sigma/R = 3k \sim p_{эл}. \quad (4)$$

Оценка коэффициента k_σ при $R = 5 \cdot 10^{-8}$ м, основанная на приближенном равенстве (4), дает значение $k_\sigma \sim 1,6 \cdot 10^3$ Н/м². Следует учитывать, что линейный закон изменения коэффициента поверхностного натяжения справедлив в узком диапазоне. Согласно данным [6], зависимость поверхностного натяжения от радиуса имеет более сложный вид (рисунок, а), отличающийся от линейного наличием максимума.

Электростатический механизм стабилизации при малых радиусах кривизны приводит к существенному снижению давления газа в микропузырьке и к соответствующему увеличению радиуса устойчивого пузырька (рисунок, б). Увеличение концентрации ионов в объеме жидкости приводит к росту электростатического давления и соответственно к росту устойчивого микроскопического пузырька. При радиусах $R \sim 10^{-7} \div 10^{-8}$ м, как показывает анализ, возможно устойчивое существование микропузырьков при давлениях газа меньших, чем давление окружающей их жидкости (рисунок, б).

Таким образом, стабильное существование микроскопических пузырьков может быть объяснено совместным действием двух механизмов: 1) механизма электростатической стабилизации, возникающего при образовании двойного электрического слоя у поверхности раздела газ — жидкость и 2) механизма уменьшения поверхностного натяжения при малых радиусах кривизны.

ЛИТЕРАТУРА

1. Перник А. Д. Проблемы кавитации. Л.: Судостроение, 1966. С. 13.
2. Акуличев В. А. // Акуст. журн. 1966. Т. 12. С. 160.
3. Маргулис М. А. Звукохимические реакции и сонолюминесценция. М.: Химия, 1986. С. 21.
4. Духин С. С. Электропроводность и электрокинетические свойства дисперсных систем. Киев: Наук. думка, 1975. С. 28.
5. Русанов А. И. Термодинамика поверхностных явлений. Л.: Изд-во ЛГУ, 1960. С. 128.
6. Маргулис М. А. Основы звукохимии. Химические реакции в акустических полях. М.: Химия, 1984. С. 37.

Ленинградский политехнический институт
им. М. И. Калинина

Поступила в редакцию
14.IV.1988

ЭЛЕКТРОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ $\text{HSbO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

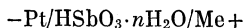
Матиясевич А. М., Карасева Т. А.

Изучена электронная проводимость гидратированного пентаоксида сурьмы — твердого протонпроводящего электролита. Установлено, что величина электронной проводимости составляет менее 0,01% от значения протонной проводимости данного твердого электролита. Определены электронная и электронно-дырочная составляющие электропроводности. Сделан вывод о преимущественно ионной проводимости исследованного материала.

Измеряемая обычно величина электропроводности электролитов представляет собой сумму ионной и электронной составляющих. В случае водных растворов электронная составляющая пренебрежимо мала и ее, как правило, не учитывают. В противоположность этому твердые электролиты, которые за последние двадцать лет стали объектом интенсивного изучения, в ряде случаев могут иметь значительную электронную проводимость, что является важным ограничением их практического использования. В связи с этим при работе с твердыми электролитами необходимо не только в каждом конкретном случае определять электронную составляющую электропроводности, но и знать, какими носителями заряда она обусловлена.

Нами была исследована новая кристаллическая фаза полисурьмяной кислоты, обладающая высокой величиной электропроводности ($2 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [1]) по сравнению с известными сурьмяными кислотами со структурой пирохлора [2]. Представляло интерес выяснить, какая составляющая (ионная или электронная), внесла основной вклад в суммарную величину электропроводности данной полисурьмяной кислоты.

Для определения электронной проводимости использовался поляризационный метод Вагнера [3], который позволяет на фоне большой ионной проводимости выделить малую электронную составляющую. Измерительная электрохимическая ячейка имела вид:



и находилась в атмосфере водорода при комнатной температуре. При этом Pt-электрод обратим по отношению к протонам и электронам, а Me-электрод инертен (идеально поляризуемый) по отношению к протонам. Все исследования проводили на поликристаллических таблетированных образцах, получаемых путем холодного прессования порошка твердого электролита при 500 МПа.

При подаче на ячейку постоянного поляризующего напряжения, которое ниже напряжения разложения твердого электролита, ионный ток через ячейку не протекает. Весь измеряемый ток определяется тогда электронами (I_e) и/или электронными дырками (I_h). При этом в общем случае ток можно представить как сумму [4]

$$I_{el} = I_e + I_h = I_{e0} [1 - \exp(-eV/kT)] + I_{h0} [\exp(eV/kT) - 1]. \quad (1)$$

Здесь I_{el} — суммарный электронно-дырочный ток, V — разность потенциалов, приложенная к ячейке.

Анализ экспериментальных результатов проводился на основе теории Вагнера [3], из которой следует

$$I_{e0} = (kT/e) (S/L) \sigma_e, \quad (2a)$$

$$I_{h0} = (kT/e) (S/L) \sigma_h, \quad (2b)$$

где S — площадь контакта электрод/электролит; L — толщина слоя твердого электролита; σ_e и σ_h — электронная и электронно-дырочная проводимость твердого электролита, находящегося в равновесии с обратимым электродом соответственно.

На рис. 1 приведена экспериментальная вольт-амперная характеристика. Как видно из рис. 1, в исследуемом диапазоне напряжений наблюдается зависимость без отчетливо выраженного тока насыщения. Подставив в уравнение (1) значения I_{e0} и I_{h0} из (2) и учитывая, что $eV/kT \gg 1$, получим

$$I_{el}/\exp(eV/kT) = \frac{kT}{e} \frac{S}{L} [\sigma_e \exp(-eV/kT) + \sigma_h]. \quad (3)$$

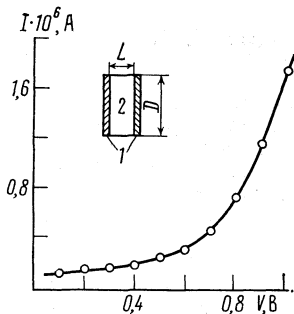


Рис. 1

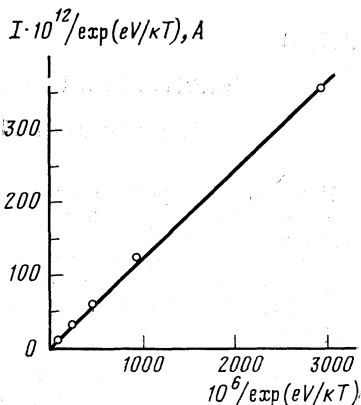


Рис. 2

Рис. 1. Вольт-амперная характеристика измерительной ячейки и схема ячейки; D – диаметр ячейки и электродов, L – толщина слоя твердого электролита, 1 – электроды, 2 – твердый электролит

Рис. 2. Определение значений электронной (σ_e) и электронно-дырочной (σ_h) проводимости графическим методом

Построив зависимости $I_{el}/\exp(eV/kT)$ от $\exp(-eV/kT)$, можно определить величины электронной (σ_e) и электронно-дырочной (σ_h) проводимости: σ_e определяется по наклону прямой, а σ_h – по отрезку на оси ординат.

На рис. 2 представлена обработка результатов. Для различных образцов твердых электролитов получены величины ($\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$), лежащие в пределах: $\sigma_e = 10^{-6} \div 10^{-7}$, $\sigma_h = 10^{-10} \div 10^{-11}$. Наблюдаемый разброс в полученных значениях σ_e и σ_h связан с тем, что электронная и электронно-дырочная проводимости очень чувствительны к различным примесям в твердом электролите, вносимым в процессе синтеза или в процессе изготовления измерительных ячеек. Полученные значения σ_e имеют тот же порядок, что и величины, приводимые в [5] для протонпроводящих электролитов на основе гидратированного пентаоксида сурьмы.

Таким образом, причиной увеличения проводимости в исследуемом [1] твердом электролите не является повышение вклада в общую проводимость электронной и электронно-дырочной составляющих. Их суммарный вклад не превышает 0,01% и является незначительным. На основании полученных данных можно сделать вывод, что твердый протонпроводящий электролит на основе полисурьмяной кислоты обладает преимущественно ионной проводимостью и может быть с успехом использован в электрохимических устройствах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Карасева Т. А. // Укр. хим. журн. 1986. Т. 52. № 6. С. 570.
2. Dzimitrowich D. J., Goodenough J. B., Wiseman P. J. // Mat. Res. Bull. 1982. V. 17. P. 971.
3. Wagner C. // Proc. 7-th Meeting C. I. T. C. E. Lindau, 1955. L.: Butterworths Publ., 1957. P. 361.
4. Иванов-Шуц А. К., Цветкова Л. А., Боровков В. С. // Электрохимия. 1978. Т. 14. № 11. С. 1689.
5. Chowdhry U., Barkley I. R., English A. D., Sleigh A. W. // Mat. Res. Bull. 1982. V. 17. P. 917.

Академия наук УССР
Институт общей и неорганической химии
Киев

Поступила в редакцию
30.V.1988

ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ИОНА ДИСПРОЗИЯ В БЕСКОНЕЧНО РАЗБАВЛЕННОМ ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Монаenkova А. С., Тифлова Л. А., Горюшкин В. Ф.

Энтальпия образования иона диспрозия определена по результатам измерений в герметичном калориметре при 298,15 К энтальпии реакции $Dy + 2,19 \text{ н. HCl}$ и энтальпии растворения хлорида диспрозия в 2,19 н. HCl и воде.

Настоящая работа посвящена определению ключевой величины — энтальпии образования иона диспрозия в бесконечно разбавленном водном растворе. Поскольку эта величина может быть определена из данных единственной работы Боммера и Хохмана ($\Delta_f H^\circ(298 \text{ K}, Dy^{3+}(\text{p-p}, \infty H_2O)) = -659 \pm 8 \text{ кДж/моль}$) [1, 2], в которой использовался образец металлического диспрозия, содержащий более 3% примесей, мы считали необходимым провести ее повторное определение.

В работе использовался дистиллят диспрозия марки ДиМД-2 ТУ-48-0533-270-83 с количеством контролируемых примесей (масс.%): $Er < 0,01$, $Ho < 0,005$, $Y < 0,005$, $Tb < 0,01$, $Cu < 0,01$, $Fe < 0,01$, $F < 0,004$, $N < 0,005$, $Si < 0,005$, $C < 0,01$, $H < 0,001$, $Ta(\text{Mo}) < 0,02$. Для контроля образцы диспрозия были дополнительно проанализированы нами на содержание примесей металлов (атомно-адсорбционный анализ) и углерода, найдено (масс.%): $Fe < 0,005$, $Cu < 0,009$, примесей Ca , Ni , Cr , Co и Mn не обнаружено, $S - 0,02$. При подготовке калориметрических опытов металлы тщательно очищались с поверхности до металлического блеска и помещались в тонкостенные стеклянные ампулы.

Хлорид диспрозия был получен из Dy_2O_3 (марки ДиО-Ж, содержание основного вещества 99,97%) хлорированием CCl_4 (марки «х.ч.») с последующей отгонкой адсорбированных газообразных продуктов в вакууме (10^{-5} мм рт. ст.) при $200^\circ C$ в течение 6 ч. Примесей оксихлорида образец хлорида диспрозия не содержал. Хлорид диспрозия был проанализирован на содержание в нем Dy^{3+} (комплексометрически, найдено (масс.%): $60,35 \pm 0,19$ (теор. 60,441)) и Cl^- (обратным argentометрическим титрованием, найдено (масс.%): $39,55 \pm 0,05$ (теор. 39,599)).

Образец $DyCl_3$ был также проанализирован на содержание в нем некоторых наиболее вероятных примесей других металлов методом атомно-адсорбционного анализа, найдено (масс.%): $Ca < 0,007$; Fe , Cu , Cr , Mn , Ni и Co не обнаружено. По данным рентгенофазового анализа, $DyCl_3$ имел структуру типа $AlCl_3$. Проведенный нами анализ на содержание воды в $DyCl_3$ по Фишеру показал отсутствие ее в образце (точность анализа 0,01%). Хлорид диспрозия является сильно гигроскопичным веществом, для избежания контакта с влагой воздуха все операции с веществом проводились в сухой камере.

Для приготовления 2,19 н. HCl использовалась соляная кислота марки «ос.ч.» и бидистиллированная вода с удельной электропроводностью $6 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Измерение энтальпий реакций и растворения проводилось в герметичном калориметре с изотермической оболочкой [3, 4] при 298,15 К. При работе с соляной кислотой использовался сосуд, изготовленный из титана, при работе с водой — из нержавеющей стали. Подъем температуры в опыте измерялся медным термометром сопротивления, термометрическая чувствительность установки $3 \cdot 10^{-5}$ Ом на мм шкалы записывающего прибора КСП-4. Тепловое значение калориметрической системы (W) определялось путем пропускания тока в нагреватель для начального состояния системы. Падение напряжения на образцовой катушке и нагревателе измерялось с помощью потенциометра Р-363-2, время пропускания тока — частотомером-хронометром Ф-5080 с точностью 0,0002 с. Величина W при заполнении калориметра 55,000 \pm 0,003 г H_2O найдена равной 287,42 \pm 0,11 Дж/Ом, а при заполнении таким же количеством 2,19 н. HCl — 252,32 \pm 0,17 Дж/Ом. Погрешность результатов здесь и далее выражена в виде 95%-ного доверительного интервала.

Результаты измерения энтальпии реакции металлического диспрозия с соляной кислотой представлены в табл. 1, результаты измерения энтальпий растворения $DyCl_3$ в соляной кислоте и воде — в табл. 2, где приняты обозначения: g — масса образцов, г; ΔR — исправленный подъем температуры в опыте, Ом; Q — тепловой эффект реакции, Дж; ΔU и ΔH — изменение внутренней энергии и энтальпии соответственно, кДж/моль.

При расчете количества теплоты, измеренной в опыте, была оценена поправка на содержание в образце диспрозия примесей в предположении, что металлические

Результаты измерения энтальпии реакции металлического диспрозия с 2,19 н. HCl при 298,15 К

g, г	ΔR , Ом	Q, Дж	$-\Delta H$	$-\Delta U$
			кДж/моль	
0,09546	1,64593	415,30	706,96	703,24
0,06420	1,10990	280,05	708,85	705,13
0,08214	1,41850	357,92	708,08	704,36
0,08108	1,40032	353,33	708,14	704,42
0,05091	0,87907	221,81	708,00	704,28
0,07791	1,34398	339,11	707,30	703,58

Примечание. $\Delta H_{\text{ср}} = -704,17 \pm 1,0$ кДж/моль.

Таблица 2

Результаты измерения энтальпии растворения DyCl_3 в 2,19 н. HCl в воде при 298,15 К

g, г	ΔR , Ом	Q, Дж	$\Delta H_{\text{раств}}$, кДж/моль	
			в опыте	при 298,15 К

в 2,19 н. HCl

0,12321	0,34635	87,391	190,70	190,47
0,13619	0,38269	96,560	190,62	190,63
0,11802	0,33197	83,762	190,82	190,61
0,13976	0,39313	99,194	190,82	190,59
0,10196	0,28766	72,582	191,39	191,14

в воде

0,17020	0,45314	130,24	205,73	205,60
0,15179	0,40314	115,87	205,23	205,00
0,10817	0,28835	82,877	205,99	205,58
0,13064	0,34802	100,03	205,86	205,57
0,12906	0,34320	98,642	205,49	205,21

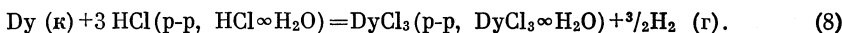
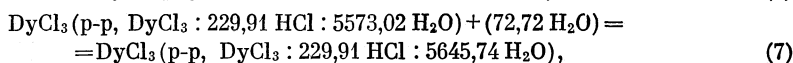
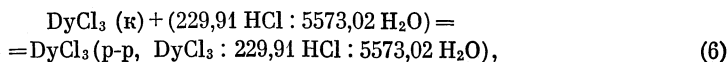
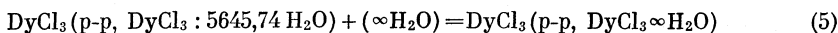
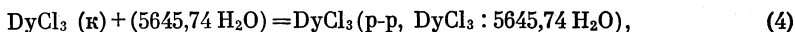
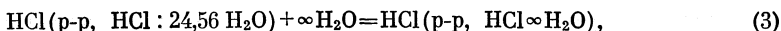
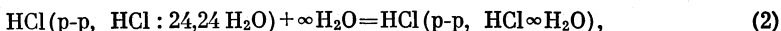
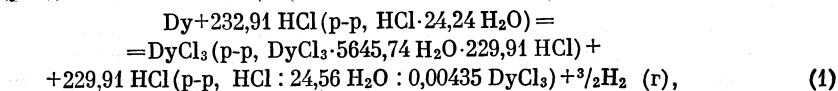
Примечание. $10 \text{ м} = 0,94 \text{ К}$; $R_{298} = 250,66 \text{ Ом}$; $\Delta H_{\text{ср}} = -190,69 \pm 0,32$ и $-205,39 \pm 0,34$ кДж/моль в 2,19 н. HCl и воде соответственно.

примеси присутствовали в виде свободных элементов; углерод, фтор, водород и азот — в виде соединений соответственно DyC , DyF_3 , DyN_2 и DyN ; медь, тантал, кремний и DyF_3 в условиях опыта являлись инертными примесями. При оценке поправки на содержание примеси кальция в образце DyCl_3 предполагалось, что она присутствует в нем в виде CaCl_2 . Необходимые для оценки поправочных величин значения энтальпий реакций и растворения были рассчитаны из данных [4, 5]. Величина поправки в случае Dy составила $< 0,18\%$ от общего количества теплоты, измеренной в опыте, и была учтена при оценке погрешности конечного результата. В случае хлорида диспрозия поправка была пренебрежимо мала.

Поправки на теплоту, выделяющуюся при растворении водорода в реакции диспрозия с кислотой, на изменение внутренней энергии водорода $(\partial U/\partial p)_T$, на тепловой эффект испарения воды в свободный объем и на теплоту разбивания калориметрических ампул были пренебрежимо малы и не вводились. В случае растворения DyCl_3 в соляной кислоте и воде энтальпии растворения были приведены к 298,15 К, величины температурных коэффициентов растворения взяты из [6].

Состав конечных растворов в разных опытах по определению энтальпии реакции Dy с соляной кислотой был несколько различен. Но поскольку величина ΔH

реакции не зависела от соотношения ингредиентов реакции (см. табл. 1), ее средняя величина была отнесена к уравнению (1). Аналогично средняя величина ΔH растворения в соляной кислоте была отнесена к уравнению (6), а энтальпия растворения $DyCl_3$ в воде (4) приведена к концентрации 1:5646 H_2O с учетом надежных литературных данных по энтальпиям разбавления водных растворов хлорида диспрозия [7, 8]. Величина энтальпии образования иона диспрозия рассчитана нами на основе следующего цикла:



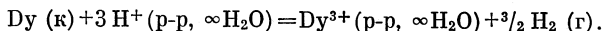
Значения ΔH_i для реакций (1)–(7) приведены ниже:

Реакция	(1)	(2)	(3)	
ΔH_i , кДж/моль	704,17±1,0	3,005±0,004 [1]	2,973±0,004	
Реакция	(4)	(5)	(6)	(7)
ΔH_i , кДж/моль	205,39±0,34	2,39±0,06 [7, 8]	190,69±0,32	0

Для ΔH_8 имеем

$$\Delta H_8 = \Delta H_1 - 232,91 \Delta H_2 + 229,91 \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 - \Delta H_6 - \Delta H_7.$$

Реакция (8) идентична реакции



Принимая во внимание, что $\Delta_f H^\circ 298 K, H^+ (p-p, \infty H_2O) = 0$, мы нашли энтальпию образования иона диспрозия в бесконечно разбавленном водном растворе равной $-704,9 \pm 1,7$ кДж/моль.

ЛИТЕРАТУРА

1. Термические константы веществ/Под ред. В. П. Глушко. М.: Наука, 1964, 1978. Вып. 1, 8.
2. *Wotter E., Hohmann H.* // Z. Anorg. Allgem. Chem. 1941. В. 248. S. 357. 373.
3. *Воробьев А. Ф., Бройер А. Ф., Скуратов С. М.* // Журн. физ. химии. 1967. Т. 41. С. 922.
4. *Воробьев А. Ф., Монаенкова А. С., Пашлова Е. Б.* // Журн. общ. химии. 1978. Т. 48. № 1. С. 6.
5. *Huber E. J., Fitzgibbon G. C., Holley C. E.* // J. Chem. Thermodyn. 1974. V. 3. P. 643.
6. *Кобенин В. А., Крестов Г. А., Семеновский С. В.* // V Всесоюз. конф. по калориметрии. М.: Изд-во МГУ, 1971. С. 208.
7. *Spedding F. H., De Koch C. W., Pepple G. W., Habenschiss A.* // J. Chem. Engng. Data. 1977. V. 22. № 1. P. 58.
8. *Spedding F. H., Czejka D. A., De Koch C. W.* // J. Phys. Chem. 1966. V. 70. P. 5423.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Химический факультет

Поступила в редакцию
14.VI.1988

Сибирский металлургический институт
Новокузнецк

ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ИОНА ГАДОЛИНИЯ В БЕСКОНЕЧНО РАЗБАВЛЕННОМ ВОДНОМ РАСТВОРЕ И БЕЗВОДНОГО ХЛОРИДА ГАДОЛИНИЯ

Тифлова Л. А., Монаenkova А. С., Горюшкин В. Ф.

В герметичном калориметре при 298,15 К измерены энтальпии реакции металлического гадолиния с 2,19 н. HCl и энтальпии растворения хлорида гадолиния в 2,19 н. HCl и воде. По полученным данным рассчитаны энтальпии образования иона гадолиния и хлорида гадолиния.

Настоящая работа является частью систематических исследований термохимических свойств соединений лантаноидов и посвящена определению энтальпии образования иона гадолиния в бесконечно разбавленном водном растворе и безводного хлорида гадолиния.

По литературным данным величины для стандартной энтальпии образования $GdCl_3$ (к) (-1028 кДж/моль [1] и $-1005,4 \pm 1,5$ кДж/моль [2]) отличаются на ~ 23 кДж/моль. Энтальпия образования иона гадолиния, рассчитанная по данным этих работ, равна соответственно -706 и $-683,9 \pm 1,5$ кДж/моль. В справочнике [3] эти величины рекомендованы по данным работы [2]. Поскольку в [1] использовались вещества недостаточной чистоты, а в [2] отсутствовала количественная характеристика образцов, мы считали целесообразным провести новое определение указанных величин.

В работе использовался образец металлического гадолиния марки ГдМ-1 ТУ-48-4-210-72 с содержанием контролируемых примесей (масс.%): Fe $< 0,01$, Ca $< 0,01$, Cu $< 0,01$, Ta (Mo) $< 0,02$; общее содержание Eu, Sm, Tb, Y $< 0,1$. Для контроля образец гадолиния был дополнительно проанализирован на содержание примесей металлов (атомно-адсорбционный анализ) и углерода, найдено (масс.%): Cu $< 0,007$; примесей Fe, Ca, Cr, Mn, Ni и Co не обнаружено; C — 0,01. При подготовке калориметрических опытов металл тщательно очищался с поверхности до металлического блеска и помещался в тонкостенные стеклянные ампулы в виде небольшого кусочка.

Хлорид гадолиния был получен из Gd_2O_3 марки ГдО-1 (содержание основного вещества 99,97 масс.%) хлорированием CCl_4 (марки «х.ч.») с последующей отгонкой адсорбированных газообразных продуктов в вакууме (10^{-5} мм рт. ст.) при $200^\circ C$ в течение 6 ч. Примесей оксихлорида полученный хлорид не содержал. Образец хлорида гадолиния был проанализирован на содержание Gd^{3+} (комплексометрически, найдено (масс.%): $59,65 \pm 0,06$ (теор. 59,653)) и на содержание Cl^- (обратным аргентометрическим титрованием, найдено: $40,30 \pm 0,08$ (теор. 40,347)). Хлорид гадолиния также анализировался на содержание некоторых наиболее вероятных примесей других металлов методом атомно-адсорбционного анализа, найдено (масс.%): Ca $< 0,015$; примесей Fe, Cu, Cr, Mn, Ni и Co не обнаружено. По данным рентгенофазового анализа $GdCl_3$ имел структуру типа UCl_3 .

Проведенный нами анализ на содержание воды в $GdCl_3$ по Фишеру показал отсутствие влаги в образце (точность анализа 0,01%). Хлорид гадолиния является сильно гигроскопичным веществом, для избежания контакта с влагой воздуха все операции с ним проводились в сухой камере.

Измерение энтальпий реакции и растворения проводились так же, как и в работе [4], в герметичном качающемся калориметре с изотермической оболочкой [5, 6] при 298,15 К.

Результаты измерения энтальпии реакции металлического гадолиния с соляной кислотой и энтальпий растворения $GdCl_3$ в соляной кислоте и воде представлены в табл. 1 и 2, где приняты следующие обозначения: g — масса образца; ΔR — направленный подъем температуры в опыте, Ом; Q — тепловой эффект реакции, Дж; ΔU и ΔH — изменение внутренней энергии и энтальпии соответственно, кДж/моль. Погрешность результатов здесь и далее выражена в виде 95% доверительного интервала.

Расчет количества теплоты, измеренной в опыте, проведен так же, как и в [4]. При расчете энтальпии растворения в случае необходимости были введены небольшие поправки на приведение результатов к 298,15 К, величины температурных коэффициентов растворения были взяты из данных [7].

На основании полученных данных аналогично [4] мы нашли энтальпию образования иона гадолиния в бесконечно разбавленном водном растворе, равной $-686,4 \pm 1,4$ кДж/моль.

Результаты измерения энтальпии реакции металлического гадолиния
с 2,19 н. HCl при 298,15 К

g, г	ΔR , Ом	Q, Дж	$-\Delta U$	$-\Delta H$
			кДж/моль	
0,09839	1,70715	430,75	688,44	684,72
0,08210	1,42631	359,89	689,31	685,59
0,08229	1,42819	360,36	688,62	684,90
0,08289	0,43724	362,64	687,96	684,24
0,07290	0,26522	319,24	688,62	684,90
0,06945	1,20575	304,23	688,84	685,12

Примечание. $\Delta H_{\text{ср}} = -684,91 \pm 0,47$ кДж/моль.

Результаты измерения энтальпии растворения GdCl_3 в 2,19 н. HCl
и воде при 298,15 К

g, г	ΔR , Ом	Q, Дж	$-\Delta H_{\text{раств}}$, кДж/моль	
			в опыте	при 298,15 К
в 2,19 н. HCl				
0,12138	0,30200	76,200	165,49	165,31
0,16694	0,41487	104,68	165,30	165,00
0,14531	0,36153	91,224	165,49	165,24
0,12152	0,30279	76,400	165,73	165,54
0,18449	0,45997	116,06	165,83	165,53
в воде				
0,19301	0,45945	132,06	180,36	180,40
0,21465	0,51072	146,79	180,27	180,45
0,14612	0,34848	100,16	180,69	180,50

Примечание. 1 Ом = 0,94 К; $R_{298} = 250,66$ Ом, $\Delta H_{\text{ср}} = -165,32 \pm 0,26$ и $-180,45 \pm 0,09$ кДж/моль для растворения в 2,19 н. HCl и воде соответственно.

Энтальпия образования GdCl_3 (к) была найдена равной $-1004,7 \pm 1,4$ кДж/моль. Эта величина получена на основе экспериментальных измерений энтальпии растворения GdCl_3 в воде и надежных литературных данных по энтальпиям разбавления растворов GdCl_3 [8, 9] и энтальпии образования иона Cl^- (р-р, $\infty \text{H}_2\text{O}$) [3].

Полученные нами величины согласуются в пределах погрешности с данными [2, 3].

ЛИТЕРАТУРА

1. Bommer E., Hohmann H. // Z. anorg. allgem. Chem. 1941. В. 248. S. 357. 372.
2. Spedding F. H., Flynn G. J. P. // J. Amer. Chem. Soc. 1954. V. 76. P. 1474.
3. Термические константы веществ/Под ред. В. П. Глушко. М.: Наука, 1964, 1978. Вып. 1, 8.
4. Монаenkova A. C., Тифлова Л. А., Горюшкин В. Ф. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 4. С. 1079.
5. Воробьев А. Ф., Бройер А. Ф., Скуратов С. М. // Там же. 1967. Т. 41. С. 922.
6. Воробьев А. Ф., Монаenkova A. C., Пашлова Е. Б. // Журн. общ. химии. 1978. Т. 48. № 1. С. 6.
7. Кобенин В. А., Крестов Г. А., Семеновский С. В. // V Всесоюзн. конф. по калориметрии. М.: Изд-во МГУ, 1971. С. 208.

8. Spedding F. H., De Kock C. W., Pepple G. W., Habenschiss A. // J. Chem. Engng. Data. 1977. V. 22. № 1. P. 58.
9. Spedding F. H., Csejka D. A., De Kock C. W. // J. Phys. Chem. 1966. V. 70. P. 5423.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Химический факультет

Поступила в редакцию
16.VI.1988

Сибирский металлургический институт
Новокузнецк

УДК 537.533

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ ПРИ РАЗРУШЕНИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ

Варенцов Е. А., Хрусталева Ю. А., Храпаль В. М.

Установлено, что при механическом разрушении молекулярных органических кристаллов в вакууме ($\sim 10^{-2}$ – 10^{-3} Па) возникает ряд электрофизических явлений: эмиссия электронов, электромагнитное излучение. Показано, что величина потока электронов с энергиями до $5 \cdot 10^4$ эВ зависит от природы вещества и кристаллографической ориентации образца. Обнаружено, что разрушение кристаллов в полной темноте на воздухе вызывало неравномерное засвечивание фотопленки, которое, по-видимому, отражает картину излучения фотонов из отдельных областей свежей поверхности скола. Зарегистрировано также радиоизлучение.

Образование свежей поверхности при различных видах механических воздействий на кристаллические диэлектрики сопровождается сложным комплексом электрофизических явлений. Поверхность скола несет избыточный заряд высокой плотности [1]. На свежих сколах кристаллов обнаружен сложный микрорельеф электрических полей высокой напряженности [8], образующийся в результате скопления различных дефектов кристаллической структуры [3]. Если раскалывание кристалла производится в вакууме 10^{-2} – 10^{-3} Па, то наблюдается эмиссия электронов с энергиями до 10^5 эВ [1, 4–7]. Ускорение электронов происходит в поле остаточного заряда поверхности скола [7]. Если разрушение кристаллов происходит в газовой среде, то наблюдается излучение фотонов в широком спектральном диапазоне – от радиоволн до рентгеновского излучения [2, 8–10].

Интенсивность и спектральный состав фотонного излучения существенно зависят от природы и давления газовой среды [2, 8–10], что объясняется изменением условий развития газового разряда в электрическом поле свежобразованной поверхности и в самой трещине, сложными процессами структурной релаксации. Предполагено, что электрофизические явления, протекающие при разрушении твердых тел, служат первопричиной механохимических реакций [2]. Экспериментально установлено, что механоэмиссия может инициировать процессы полимеризации мономеров, деструкцию полимеров [11]. При динамическом контакте твердых тел в среде углеводородов последние претерпевают радиационно-химические превращения [12].

Изучение электрофизических явлений, как правило, проводилось при раскалывании кристаллов с ионной или ковалентной связью, где всегда разрушаются химические связи. Молекулярные органические кристаллы с ван-дер-ваальсовыми связями оставались малоизученными, хотя попытки регистрации механоэмиссии и предпринимались [13–15].

Цель данной работы – исследование механоэмиссии электронов и электромагнитного излучения при разрушении хорошо электризующихся молекулярных органических кристаллов.

Экспериментальная часть. Исследования проводили на легко раскалываемых кристаллах циклотриметилентринитрамина (I) и тринитрофенилметилнитрамина (II), которые были выращены из ацетонового раствора методом перепада температур. Регистрацию потока электронной эмиссии проводили с помощью ВЭУ, работающего в режиме счета отдельных импульсов [4, 4]. Раскалывание образцов кристал-

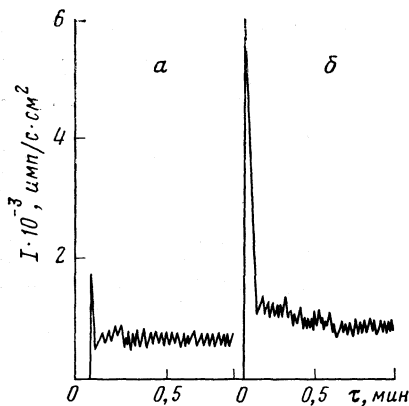


Рис. 1. Спад интенсивности ЭВЭ в циклотриметилтринитрамине, *a* – плоскость (001), *б* – плоскость (010)

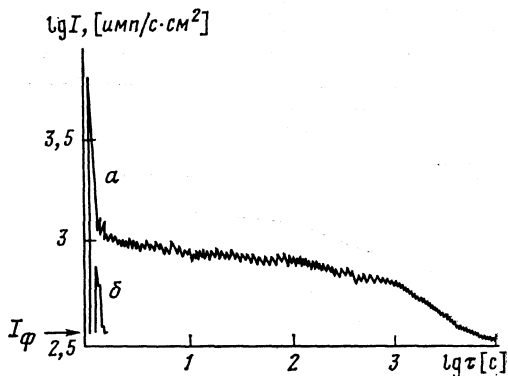


Рис. 2. Спад интенсивности ЭВЭ: *a* – в диклотриметилтринитрамине, плоскость (010); *б* – в тринитрофенилметилнитрамине, плоскость (010); I_ϕ – уровень фонового счета

лов осуществляли диэлектрическим ножом в вакуумной камере при остаточном давлении воздуха 10^{-2} – 10^{-3} Па. Образцы выпиливали из монокристаллов в различной плоскости ориентации. Свежая поверхность скола кристалла ($s = (0,1 \div 1,0) \cdot 10^{-4}$ м²) находилась на расстоянии $(15 \div 35) \cdot 10^{-3}$ м от ВЭУ. Методика эксперимента описана в [1, 4]. Для регистрации фотонного излучения кристаллы разрушали в воздушной среде в полной темноте в непосредственной близости от фотопленки с чувствительностью 1500 ед. Радиоизлучение фиксировали с помощью радиоспектрометра фирмы «Томпсон».

Обсуждение результатов. При раскалывании кристаллов I и II зарегистрирован всплеск эмиссии электронов высоких энергий (ЭВЭ) с быстрым спадом (в 3–5 раз) за 2–5 с (рис. 1). Длительность дальнейшего спада эмиссии до фонового счета достигает нескольких часов (для I) (рис. 2); для II спад до фонового счета происходит не более чем за 2–3 с. При разрушении образцов I величина потока электронной эмиссии в среднем на порядок выше, чем у II, что, по-видимому, связано с физико-химическими свойствами образцов (прочность и т. д.).

На значение потока регистрируемых электронов существенно влияет кристаллографическая ориентация образца. Так, при расколе I по плоскости (010) эмиссия в 3 раза выше, чем при разрушении по плоскости (001) (рис. 1). Это можно объяснить тем, что происходит разрыв различного числа ван-дер-ваальсовых связей, определяющих, очевидно, прочностные характеристики плоскостей кристалла. Коэффициент вариации во всех экспериментах составлял 20–30%. Максимальная энергия электронов, определенная по прохождению препятствия, достигала $5 \cdot 10^4$ эВ.

Существующая в настоящее время экспериментальная техника, к сожалению, не позволяет регистрировать весь поток эмитированных электронов при разрушении твердых тел. По данным [16], наиболее высокая интенсивность эмиссии наблюдается в течение $0,5 \cdot 10^{-3}$ с после разрушения твердых тел. В интервале времени 0,05–0,1 с после образования трещины интенсивность эмиссии электронов со свежей поверхности молекулярных органических кристаллов уменьшается в 10^2 – 10^3 раз [15]. Учитывая время задержки регистрации эмиссии электронов, а также геометрические особенности методики ее измерения, можно полагать, что значения потока электронов в момент разрушения на несколько порядков превосходит определяемую в эксперименте величину.

После разрушения кристаллов I в полной темноте на фотопленке обнаруживается компактная группа отдельных засвеченных областей, что, по-видимому, является отражением неравномерного характера излучения со свежей поверхности скола кристаллов. Аналогично «пятнами» распределяются на поверхности скола ионных кристаллов заряженные участки [1, 3]. Поскольку разрушение кристаллов проводили при атмосферном давлении в воздушной среде, то, возможно, на фотопленке отражена картина местных электрических газовых разрядов вблизи заряженной свежей поверхности скола. Кроме того, свечение может быть обусловлено взаимодействием молекул газовой среды с возбужденными, например при иониза-

ции, молекулами и радикалами ювенильной неравновесной поверхности. Зарегистрированный импульс радиоизлучения в сантиметровом диапазоне также подтверждает вероятность газоразрядных процессов [17], возникающих при взаимодействии эмитированных электронов с остаточными или образующимися при разрушении кристаллов газообразными продуктами.

Не исключено также, что засвечивание фотопленки происходит и рентгеновским излучением, которое возникает при торможении электронов механоэмиссии (энергии этих электронов теоретически достаточны для того, чтобы вызвать тормозное излучение) на стенках развивающейся трещины [10].

Таким образом, эксперименты показали способность молекулярных органических кристаллов при их механическом разрушении испускать (эмитировать) электроны, электромагнитное излучение в оптическом, радио- и, возможно, рентгеновском диапазоне спектра. Параметры эмиссии зависят от строения и физико-химических свойств раскалываемого кристалла, его кристаллографической ориентации, как это было показано для ковалентного кристаллического кварца [5]. Важно еще раз подчеркнуть, что в случае раскола молекулярных кристаллов разрыва химических связей не происходит, хотя явление электронной эмиссии и наблюдается достаточно воспроизводимо. Наличие высокоэнергетических электронов (до $5 \cdot 10^4$ эВ) подтверждает возникновение на свежей поверхности скола зарядов высокой плотности [2, 7], ускоряющих электроны до таких значений энергий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кротова Н. А., Линке Э., Хрусталева Ю. А. и др. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 208. № 1. С. 138.
2. Дерягин Б. В., Кротова Н. А., Смилга В. П. Адгезия твердых тел. М.: Наука, 1973 (1977 допечатка). 280 с.
3. Дислдер Г. И., Власов В. П., Герасимов Ю. М. и др. Декорирование поверхности твердых тел. М.: Наука, 1976. 112 с.
4. Воллбрандт Й., Хрусталева Ю. А., Линке Э. и др. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 225. № 2. С. 342.
5. Хрусталева Ю. А. // Докл. VIII Всесоюз. симпоз. по механоэмиссии и механохимии твердых тел. Таллин: Валгус, 1986. Т. 1. С. 36—41.
6. Линке Э. // Тез. докл. VIII Всесоюз. симпоз. по механоэмиссии и механохимии твердых тел. М.: Изд. МЛТИ, 1981. С. 58—59.
7. Khrustalev Yu. A., Krotova N. A. // Kristall und Technik. 1978. В. 13. № 9. S. 1077.
8. Стрелецкий А. Н., Бутягин П. Ю. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 225. № 5. С. 1118.
9. Соболева Л., Лейстнер М. // Докл. VIII Всесоюз. симпоз. по механоэмиссии и механохимии твердых тел. Таллин: Валгус, 1986. Т. 1. С. 17—26.
10. Кляев В. А., Липсон А. Г., Топоров Ю. П. и др. // Коллоид. журн. 1987. Т. 49. № 5. С. 1001.
11. Виленский А. И., Владыкина Т. Н., Кротова Н. А. и др. // Тез. докл. IV Всесоюз. симпоз. по механоэмиссии и механохимии твердых тел. Иркутск. М.: Наука, 1973. С. 25—26.
12. Симаков Ю. С. // Тез. X Юбилейного Всесоюз. симпоз. по механоэмиссии и механохимии твердых тел. Ростов-на-Дону: МЛТИ, 1986. С. 9.
13. Храпаль В. М., Варенцов Е. А., Хрусталева Ю. А. и др. // Там же. С. 31.
14. Miles M. H., Diskinson J. T., Jensen L. C. // J. Appl. Phys. 1985. V. 57. № 11. P. 5048.
15. Miles M. H., Diskinson J. T. // Appl. Phys. Lett. 1982. V. 41. № 10. P. 924.
16. Тялин Ю. И., Тялина Л. Н., Финкель В. М. // Тез. докл. VIII Всесоюз. симпоз. по механоэмиссии и механохимии твердых тел. М.: Изд. МЛТИ, 1981. С. 56.
17. Тюркова Л. А., Кротова Н. А., Авербух Б. Г. // Механоэмиссия и механохимия твердых тел. Фрунзе: Илим, 1974. С. 107—109.

Московский инженерно-физический институт

Поступила в редакцию
26.IV.1988

ИЗОТОПНЫЙ ЭФФЕКТ ВОДОРОДА В ФОТОСТИМУЛИРОВАННЫХ ПРОЦЕССАХ С УЧАСТИЕМ ХЛОРО- И БРОМОТЕТРАМИНОВ ПЛАТИНЫ (IV)

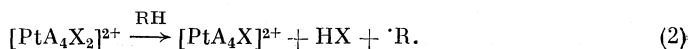
Балашев К. П.

Исследовано влияние изотопного замещения водорода на спектрально-люминесцентные и фотохимические свойства $[PtA_4X_2]^{2+}$ -ионов ($A=NH_3, ND_3$; $X=Cl^-, Br^-$). Показано, что дейтерирование аминолигандов и растворителя не влияет на энергетические характеристики комплексов в низшем электронно-возбужденном состоянии (ЭВС), но вызывает увеличение времени жизни при 77 К. Установлено, что реакции фотоакватации $[PtA_4X_2]^{2+}$ -ионов независимо от природы фотоактивного ЭВС-поля лигандов или переноса заряда происходят без кинетического изотопного эффекта. Сделан вывод о внутримолекулярном механизме первичной фотореакции.

Одноэлектронный механизм фоторедокс-реакций с участием комплексов Pt(IV) приводит к образованию в качестве первичных продуктов комплексов с необычной степенью окисления — Pt(III). Основными элементарными химическими реакциями, приводящими к образованию комплексов Pt(III) из электронно-возбужденных состояний (ЭВС) и конкурирующими с другими каналами дезактивации энергии, являются либо реакции гомолитического разрыва связи металл — лиганд:



либо реакции внешнесферного восстановления комплексов:



С целью изучения механизма образования комплексов Pt(III) в работе исследовано влияние изотопного замещения водорода на свойства ЭВС и эффективность фотохимических реакций в водных растворах хлоро- и бромотетрааминов Pt(IV). Синтез комплексов, методика фотохимических и спектрально-люминесцентных исследований описаны ранее [1, 2].

Фундаментальными параметрами ЭВС комплекса, характеризующими изменение его реакционной способности по сравнению с основным состоянием, являются: энергия чисто электронного перехода E^{00} , изменение равновесных межъядерных расстояний ΔR связей металл — лиганд, время жизни τ комплекса в ЭВС, величина однеэлектронного потенциала $E(^*Pt(IV)/Pt(III))$. Исследование электронных спектров поглощения и люминесценции (77 К) показало, что изотопное замещение водорода в аминолигандах и растворителе практически не влияет на электронные спектры комплексов. Известно [2], что люминесценция комплексов обусловлена низшим по энергии переходом поля лигандов ${}^1A_{1g} \leftarrow {}^3E_g$ с колебательной прогрессией, обусловленной A_{1g} -колебанием связи Pt—X. Основные параметры комплексов Pt(IV) в низшем ЭВС, полученные из анализа распределения интенсивностей индивидуальных вибронных переходов в спектрах люминесценции приведены в таблице. Оценка величины $E(^*Pt(IV)/Pt(III))$ комплексов в низшем ЭВС получена при допущении незначительного изменения энтропии комплексов при фотовозбуждении и использовании известных [3] величин одноэлектронных потенциалов в основном состоянии:

$$E(^*Pt(IV)/Pt(III)) = E(Pt(IV)/Pt(III)) + E^{00}. \quad (3)$$

Таким образом, результаты электронной спектроскопии показывают, что изотопное замещение водорода в аминолигандах и растворителе не влияет на энергетические характеристики комплексов в ЭВС.

Исследование кинетики люминесценции комплексов в замороженных (77 К) водно-спиртовых растворах показало, что закон затухания независимо от длины волны люминесценции носит экспоненциальный характер, причем время жизни комплексов в ЭВС увеличивается с дейтерированием (таблица). Независимость интенсивности люминесценции от времени облучения, отсутствие изменений в электронных спектрах поглощения показывает, что в условиях возбуждения ($\lambda=337$ нм) замороженных растворов комплексов скорость необратимых фотохимических изме-

Основные параметры низших ЭВС $[PtA_4X_2]^{2+}$ -ионов

X	E^0 , кК	ΔR_{A^*}	$E(^*Pt(IV)/Pt(III))$, В	τ , нрс	
				A=NH ₃	A=ND ₃
Cl	22,2	0,17	2,8	140	860
Br	19,6	0,19	2,6	20	220

нений пренебрежимо мала. Таким образом, влияние дейтерирования на время жизни комплексов в ЭВС свидетельствует, что тушение люминесценции при 77 К происходит в основном в результате трансформации электронной энергии в колебательную энергию групп, обладающих наиболее высокочастотными колебаниями N—D (2200 см⁻¹) и N—H (3200 см⁻¹), т. е. по механизму «слабой вибронной связи» [4]. В то же время сильное температурное тушение, приводящее к отсутствию люминесценции в жидких растворах, большое смещение адиабатических потенциалов основного и возбужденного состояний (таблица), а также относительно высокая фотохимическая активность комплексов при 293 К показывает, что основным механизмом дезактивации энергии электронного возбуждения в жидких растворах является механизм «сильной вибронной связи». Это позволяет предположить, что время жизни комплексов Pt(IV) в ЭВС при 293 К, так же как и энергетические характеристики ЭВС, практически не зависят от дейтерирования.

Исследование фотохимической активности комплексов Pt(IV) в водных растворах при 293 К показало, что независимо от дейтерирования фотовозбуждение комплексов приводит к протеканию единственной реакции фотоакватации галогенидных лигандов. Известно [2], что, несмотря на одинаковый характер конечных продуктов фотоллиза $[PtA_4X_2]^{2+}$ -ионов, механизм реакции фотоакватации в зависимости от природы ацидוליганда различен. Так, для $[Pt(NH_3)_4Br_2]^{2+}$ фотоактивным является низшее ЭВС поля лигандов, а механизм реакции включает гетеролитический разрыв связи Pt—Br с квантовым выходом 0,12. В случае $[Pt(NH_3)_4Cl_2]^{2+}$ механизм реакции включает образование комплексов Pt(III) с квантовым выходом Φ_0 с последующими реакциями замещения лигандов в комплексах Pt(III) и реокисления их до комплексов Pt(IV), причем образование комплексов Pt(III) происходит как из низшего ЭВС поля лигандов ($\Phi_0=0,5$), заселяемого в результате внутренней и интеркомбинационной конверсии при фотовозбуждении в области полос поля лигандов ($\lambda=313+405$ нм), так и при фотовозбуждении в области полосы переноса заряда галогенид — металл ($\lambda=254$ нм) с квантовым выходом $\Phi_0=1$.

Как видно из таблицы, фотовозбуждение, приводящее к образованию комплекса в ЭВС значительно увеличивает окислительную активность комплексов Pt(IV). Однако сравнение одноэлектронного потенциала окисления воды $E(^+H_2O/H_2O) \approx 5$ В [5] и $E(^*Pt(IV)/Pt(III))$ показывает, что процесс одноэлектронного окисления воды комплексами Pt(IV) в низшем ЭВС практически невозможен. В то же время оценка энергии, сообщаемой комплексам при фотовозбуждении светом с $\lambda=254$ нм при допущении, что реакция окисления воды комплексами Pt(IV) происходит в процессе колебательной релаксации ЭВС переноса заряда, показывает — в этом случае реакция термодинамически возможна. Таким образом, различный квантовый выход образования комплексов Pt(III) из низшего ЭВС поля лигандов и состояния переноса заряда может быть обусловлен либо различным механизмом первичного фотопротекса — реакции (1) или (2) соответственно, либо различной эффективностью протекания реакции (1) из ЭВС различной орбитальной природы.

Исследование кинетики фотореакций показало, что квантовый выход фотоакватации $[PtA_4X_2]^{2+}$ независимо от области фотовозбуждения — полосы поля лигандов или переноса заряда — не зависит от изотопного замещения водорода, т. е. кинетический изотопный эффект близок к единице. Независимость квантового выхода фотореакции от дейтерирования согласуется с результатами исследования влияния изотопного состава на основные параметры низших ЭВС. Это позволяет сделать вывод о внутримолекулярном механизме первичных химических процессов как из ЭВС поля лигандов, так и из ЭВС переноса заряда.

ЛИТЕРАТУРА

1. Балашев К. П., Виноградов С. А., Шагисултанова Г. А. // Координац. химия. 1985. Т. 11. № 7. С. 959.
2. Виноградов С. А., Балашев К. П., Шагисултанова Г. А. // Там же. 1985. Т. 11. № 5. С. 675.
3. Виноградов С. А., Балашев К. П., Шагисултанова Г. А. // Там же. 1988. Т. 14. № 4. С. 505.
4. Englman R., Jortner J. // Mol. Phys. 1970. V. 18. № 2. P. 145.
5. Ferraudi J., Endicott J. F., Barber J. C. // J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. № 22. P. 6406.

Ленинградский государственный педагогический институт Поступила в редакцию
им. А. И. Герцена 17.V.1988

УДК 541.123.22

РАЗВИТИЕ ВНУТРЕННЕЙ НЕУСТОЙЧИВОСТИ С ИЗМЕНЕНИЕМ КОНЦЕНТРАЦИИ ДИФИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Миргород Ю. А.

Показано, что при малых концентрациях поверхностно-активных веществ появляется механическая неустойчивость, которая перед достижением критической концентрации мицеллообразования (ККМ) переходит в объемную механическую неустойчивость, сменяющуюся после ККМ на диффузионную неустойчивость.

Исследование механизма, посредством которого система покидает неустойчивое состояние и эволюционирует к новой надмолекулярной структуре является перспективным направлением исследований [1].

Ранее было показано [2], что с помощью зависимости растворимости дифильных молекул и углеводов в воде от числа CH_2 -групп (n_{CH_2}) можно проследить за развитием внутренней неустойчивости растворов. Особые точки в свойствах растворов, например, критическая концентрация мицеллообразования сферических мицелл (ККМ), по которым судят о надмолекулярных структурах, зависят как от n_{CH_2} , так и концентрации дифильных молекул ($n_{\text{CH}_2}x = \text{const}$). В данной работе исследовано развитие неустойчивого (лабильного) состояния в зависимости от концентрации дифильных электролитов.

Экспериментальная часть. Исследовали изменение поверхностного натяжения с изменением концентрации додецилсульфата натрия (ДДС) методом отрыва кольца при 298,16 К. Додецилсульфат натрия дополнительно очищали экстракцией петролейным эфиром и перекристаллизацией из этилового спирта.

Обсуждение результатов. Оказалось, что метод отрыва кольца очень чувствителен к изменению микроструктуры поверхностного слоя. При концентрации ДДС, равной 10^{-3} М, выполняется условие $(\partial\sigma/\partial x)_{T,p} > 0$, т. е. молекулы ДДС не адсорбируются на поверхности раздела фаз водный раствор – воздух, а десорбируются (рис. 1, кривая 1). Данное явление сохраняется при ожидании установления адсорбционного равновесия в течение 15 мин, пока оно еще не было достигнуто.

Для функции двумерное поверхностное давление (π) – площадь на один моль ДДС (S) в указанном выше промежутке концентраций выполняется условие

$$(\partial\pi/\partial S)_{T,p} > 0, \quad (1)$$

т. е. наблюдается поверхностная механическая неустойчивость относительно бесконечно малых изменений концентрации ДДС. Такое поведение поверхностного мономолекулярного слоя ДДС аналогично поведению гипотетического газа на восходящей ветви кривой Вав-дер-Ваальса

$$(\partial p/\partial V)_T > 0, \quad (2)$$

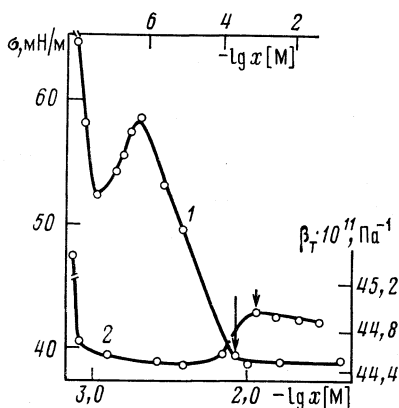


Рис. 1

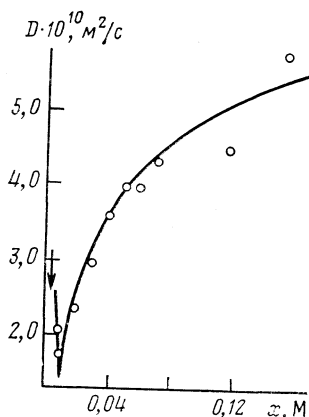


Рис. 2

Рис. 1. Изотерма поверхностного натяжения водных растворов додецилсульфата натрия при 298,16 К (кривая 1) и зависимость изотермической сжимаемости водных растворов N-цетилпиридиния хлористого от его концентрации при 298,16 К [3] (кривая (2)). Стрелками отмечены значения ККМ

Рис. 2. Изменение коэффициента взаимной диффузии додецилсульфата натрия от его концентрации в водных растворах при 298,16 К [6] (стрелкой отмечено значение ККМ)

у которого с увеличением давления происходит расширение. Поскольку условие $(\partial\sigma/\partial x)_{T,p} > 0$ можно связать с длительностью установления адсорбционного равновесия, были предприняты поиски других проявлений неустойчивости.

На рис. 1 (кривая 2) представлена зависимость изотермической сжимаемости водных растворов N-цетилпиридиния хлористого от его концентрации [3]. Изотермическая сжимаемость вначале уменьшается по сравнению с чистой водой, что соответствует сжатию раствора, а затем увеличивается, что соответствует расширению раствора. Известно, что в водных растворах дифильных электролитов [4] и неорганических электролитов [5] вода ведет себя как чистая вода, находящаяся под некоторым дополнительным давлением, создаваемым электролитами. Поэтому условие

$$(\partial\beta_T/\partial x)_{T,p} > 0$$

означает, что водный раствор с увеличением дополнительного давления не уплотняется, а разрыхляется; иными словами, появляется механическая неустойчивость.

За развитием химической или диффузионной неустойчивости можно проследить по изменению коэффициента взаимной диффузии ДДС с изменением концентрации ДДС (рис. 2), который построен по данным [6]. Коэффициент взаимной диффузии пропорционален произведению феноменологического коэффициента L на термодинамическую величину $\partial\mu/\partial x$ [7]

$$D \sim L(\partial\mu/\partial x)_{T,p}. \quad (3)$$

Для всех идеальных систем (идеальных газов, растворов) коэффициент L всегда положителен, так же как и производная $(\partial\mu/\partial x)_{T,p}$. Тогда из соотношения (3) следует, что в разбавленных растворах ДДС до точки перегиба $D(x)$ коэффициент взаимной диффузии положителен, и направлен так, что наличные градиенты концентраций уменьшаются. В некоторых системах, например, в системах, содержащих две «несмешивающиеся» жидкости, такие как бензол и вода, может оказаться, что производная $(\partial\mu/\partial x)_{T,p}$ отрицательна, тогда жидкость разделится на две фазы. Для таких двух жидкостей коэффициент взаимной диффузии отрицателен, т. е. наблюдается восходящая диффузия. В водных растворах ДДС на зависимости $D(x)$ после точки перегиба справедливо условие

$$(-\partial D/\partial x)_{T,p} > 0.$$

Таким образом, механизм формирования неустойчивого состояния водных рас-

творов дифильных электролитов по отношению к бесконечно малым изменениям их концентраций состоит в том, что вначале появляется поверхностная механическая неустойчивость, которая перед ККМ переходит в объемную механическую неустойчивость, сменяющуюся после ККМ на диффузионную неустойчивость. Данная иерархия неустойчивых состояний согласуется с теорией [8].

Длительное существование водного раствора ДДС в диффузионном неустойчивом состоянии означает, что система перешла к новой устойчивой надмолекулярной структуре, т. е. образовавшиеся мицеллы есть способ эволюции системы к новому устойчивому состоянию, которое необходимо описывать в рамках термодинамики необратимых физико-химических процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лёгасов В. А., Бучаченко А. Л. // Успехи химии. 1986. Т. 55. № 12. С. 1949.
2. Миргород Ю. А. // Журн. структур. химии. 1986. Т. 27. № 3. С. 91.
3. Чернова Р. К., Масловская М. В., Амелин В. Г. Применение ПАВ в анализе природных и промышленных объектов. Межвузовский научный сборник. Саратов: Изд-во СГУ, 1986. Ч. 2.
4. Миргород Ю. А. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 2. С. 1413.
5. Любимов С. Л. // Там же. 1984. Т. 58. № 12. С. 2961.
6. Mikati N. // Chem. Phys. Lett. 1986. V. 123. № 1, 2. P. 51.
7. Пригожин И. Введение в термодинамику необратимых процессов. М.: Изд-во иностр. лит., 1960.
8. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966.

Поступила в редакцию
11.V.1987

УДК 541.128÷543.42÷536.46÷537.212

ВЛИЯНИЕ АЗОТА НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ В ПЛАМЕНИ СМЕСИ ПРОПАН — БУТАН — ВОЗДУХ

Ботова В. И., Фиалков Б. С.

Получены распределения атомов Н, суммарной концентрации радикалов $\text{HO}_2 + \text{RO}_2 + \text{RO}$ в пламени смеси пропан — бутан — воздух при замене N_2 на Ar. Показано влияние замещения на физические параметры: температуру, давление и ионизацию. Установлено, что N_2 ингибирует процесс горения.

Роль азота в процессе горения в настоящее время еще не выяснена. Исследуются и обсуждаются схемы образования азотсодержащих соединений на примере горения различных углеводород-воздушных смесей [1–4]. В развитие этих исследований была проведена настоящая экспериментальная работа по изучению влияния замены азота аргоном на характеристики процесса горения — распределение атомов Н, свободных радикалов и физические параметры (температуру, давление и ионизацию). Исследовались ламинарные кинетические пламена смесей пропана и бутана с кислородом и азотом, стабилизированные на горелке диаметром 9 мм. Общий расход смеси составлял 5,48 л/мин и в течение всех экспериментов оставался постоянным. Начальная смесь, соответствующая какому-либо коэффициенту расхода

Расход компонентов смеси (л/мин) в смесях №№ 1–4

Газ	№№ 1–4				Газ	№№ 1–4			
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4		№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
Пропан — бутан	0,28	0,28	0,28	0,28	Азот	4,2	2,8	1,4	0
Кислород	1,0	1,0	1,0	1,0	Аргон	0	1,4	2,8	4,2

воздуха (α), состояла из пропана, бутана и окислителя $O_2 + N_2$ в соотношении, равном их соотношению в воздухе. Замещение N_2 на Ag проводилось при сохранении постоянным отношения их суммы к количеству O_2 . Например, для стехиометрической смеси ($\alpha=1,0$) расходы входящих в горючую смесь газов представлены в таблице.

Для изучения атомов H в пламени использовался метод ЭПР и зондовая техника, для радикалов, кроме того, применялся вымораживающий узел [5]. Микрозонд для отбора проб из пламени имел диаметр напускного отверстия ~ 30 мкм, что позволяло наблюдать в основном радикалы RO_2 и RO , так как при данном отверстии усиливалась гетерогенная гибель радикалов HO_2 . Перед началом экспериментов каждый раз проводилась получасовая закалка микрозонда в пламени. Температура факела измерялась хромель-алюмелевой термопарой, которая жестко закреплялась относительно передвигающейся с помощью координатного устройства горелки. Исследования электрического потенциала собственного электрического поля пламени выполнялись пассивным нихромовым зондом относительно потенциала «земли» [6]. При зондировании пламени в радиальном направлении в условиях постоянства откачки и неизменности диаметра напускного отверстия в пробоотборнике наблюдалось изменение давления, которое измерялось термопарным вакууметром ВТ-3 как $p_0 - p_{пл}$, где p_0 и $p_{пл}$ — давление в пробоотборной системе без пламени и в пламени соответственно. Таким образом, получены профили изменения давления в пламени.

Использование в исследованиях радиоспектрометра РЭ-1306 позволило наблюдать атомы H в области догорания (ОД) пламени (рис. 1). Располагающийся вблизи внешней границы этой области второй пик распределения имеет одинаковые значения концентрации при различных коэффициентах расхода воздуха. Это свидетельствует о том, что он обусловлен поглощением кислорода извне факела. Из рис. 1 следует, что максимальная концентрация H на первом пике достигается в области $\alpha=0,8 \div 0,9$. Достичь хорошего разрешения пиков в распределении атомов H удалось за счет увеличения чувствительности прибора и уменьшения диаметра напускного отверстия микрозонда, а следовательно, и радиуса пространства, из которого натекает проба. В результате замены N_2 на Ag происходит увеличение концентрации атомов H по всей ОД как в бедных ($\alpha > 1$), так и в богатых ($\alpha < 1$) пламенах (рис. 2). Однако на фоне общего роста концентрации видно, что в богатых пламенах в районе существования первого пика концентрация заметно падает (рис. 2, а), а в бедных, наоборот — увеличивается (рис. 2, в). Наименьшее влияние на распределение и концентрацию атомов H замещение оказывает при $\alpha=0,8 \div 0,9$ (рис. 2, б). Для $\alpha=0,7$ и $1,0$ ввод Ag в количестве, соответствующем $1/3$ части N_2 , интенсифицирует процесс в районе локализации второго пика до насыщения.

Замена N_2 на Ag наиболее существенно влияла на распределение и концентрацию свободных радикалов. На основании результатов работ [7, 8] было установлено, что в условиях эксперимента в ОД наблюдаются различные виды спектров ЭПР, принадлежащие радикалам HO_2 , RO_2 и RO . При полной замене N_2 на Ag (состав № 4) в данной точке ($r=3$ мм на высоте 5 мм от устья горелки), где в других случаях регистрировался суммарный спектр радикалов, наблюдались радикалы HO_2 . На рис. 3 показаны профили суммарной концентрации радикалов для $\alpha=1,0$ и $0,7$ на высоте 5 мм для составов № 1 и 4. Видно, что полная замена N_2 на Ag приводит к росту концентрации свободных радикалов в богатой смеси (рис. 3, б) и ее снижению в бедной (рис. 3, а), причем изменение происходит за счет радикалов RO и RO_2 . Кроме того, во фронте заметно увеличивается концентрация радикалов HO_2 (следует из анализа формы спектров ЭПР), что приводит к интенсификации процесса горения. Подтверждением этому служат результаты экспериментов, в которых при замене N_2 на Ag обнаруживается увеличение температуры

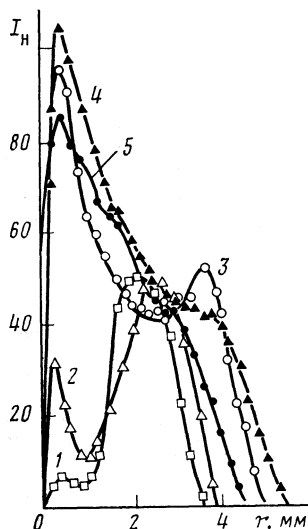


Рис. 1. Профили относительных концентраций атомов H (I_H) в пламени смеси пропан-бутан-воздух при различных α (1 — 0,6; 2 — 0,7; 3 — 0,8; 4 — 0,9; 5 — 1,0) на высоте 7 мм от устья горелки. За начало координат принята внешняя граница фронта пламени

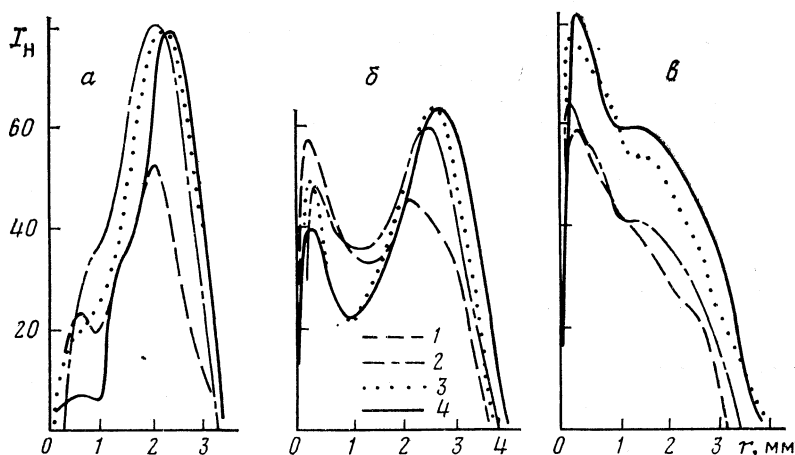


Рис. 2. Профили относительных концентраций атомов H (I_H) в пламени при $\alpha=0,7$ (а); 0,8 (б) и 1,0 (в) на высоте 5 мм от устья горелки для составов смеси № 1 (1) и № 2 (2), № 3 (3) и № 4 (4) (см. таблицу)

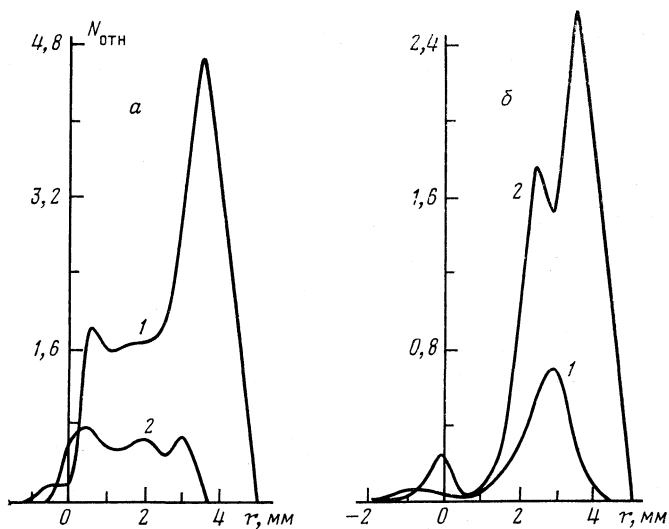


Рис. 3. Профили суммарной концентрации радикалов $\text{NO}_2+\text{RO}_2+\text{RO}$ в пламени при $\alpha=1,0$ (а) и 0,7 (б) для составов смеси № 1 (1) и № 4 (2) на высоте 5 мм

(рис. 4, а), которое в максимуме распределения составляет приблизительно 75 К при $\alpha=0,7$ и 65 К при $\alpha=1,0$. Рост температуры, изменяющий количество движения частиц пламени, снижает давление во фронте и в ОД (рис. 4, б) на 40 Па. Замена N_2 на Аг усиливает и ионизационные процессы (рис. 5), когда рост значений потенциала собственного электрического поля пламени в бедных пламенах составляет 300 мВ (рис. 5, а), а в богатых в максимуме распределения незначителен — ~50 мВ (рис. 5, б), при этом тонкая структура распределения сохраняется.

Таким образом, азот, вступая в химические взаимодействия с промежуточными продуктами реакций окисления углеводородов, с их активными центрами, в целом ингибирует процесс горения, уменьшая при этом и интенсивность ионизационных явлений. Общим для богатых и бедных пламен является то, что в присутствии N_2

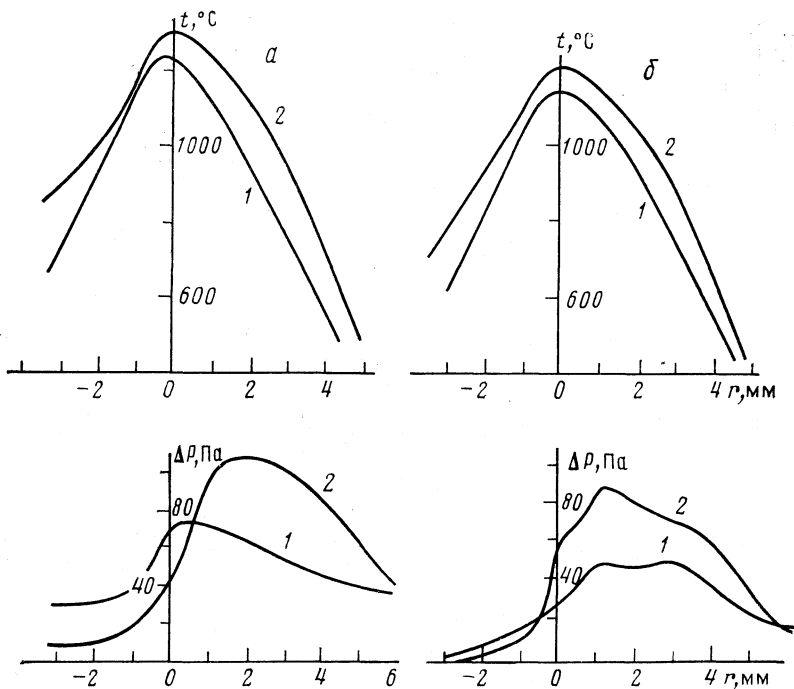


Рис. 4. Профили температуры и изменения давления в пламени при $\alpha=1,0$ (а) и $0,7$ (б) для составов смеси № 1 (1) и № 4 (2) на высоте 5 мм

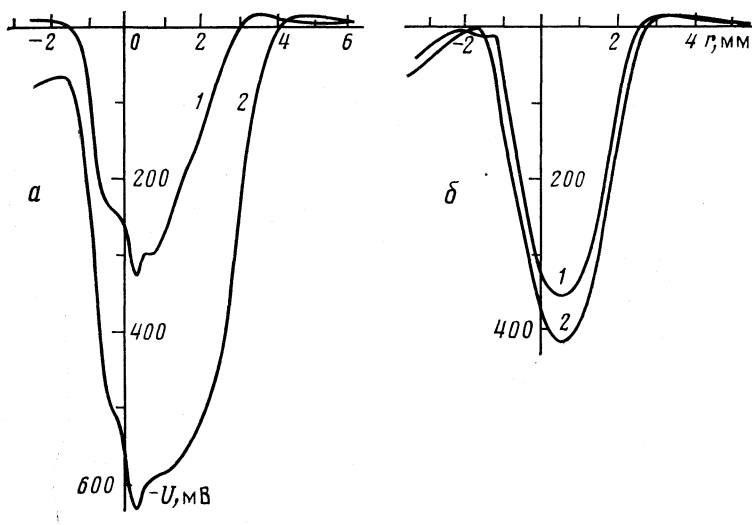


Рис. 5. Распределение потенциала (U) в пламени при $\alpha=1,0$ (а) и $0,7$ (б) для составов смеси № 1 (1) и № 4 (2) на высоте 5 мм

во фронте пламени и на его периферии возникают конкурирующие с окислительными реакциями углеводородов процессы с участием азотсодержащих соединений, которые взаимодействуют с углеводородными осколками. При замене N_2 на Ar эти реакции выводятся из системы, появляется возможность продолжения окисления указанных осколков по схеме процесса горения углеводородов. Однако в богатых пламенах в силу дефицита кислорода во фронте и на его поверхности со стороны ОД возникает «недожог», и несгоревшие частицы выносятся на периферию факела, где и происходит их доокисление за счет диффузии O_2 из окружающего воздуха (рис. 3, б). В бедных же пламенах во фронте и его окрестностях топливо почти полностью выгорает до конечных продуктов реакции и лишь малое количество его осколков достигает внешней границы области догорания (рис. 3, а).

ЛИТЕРАТУРА

1. Roth P., Ibreighith M. // Combust. and Flame. 1984. V. 55. № 3. P. 279.
2. Fenimore C. P., Fraenkel H. A. // 18th Symp. (Int) Combust. Waterloo, Aug. 17–22, 1980. Pittsburgh: Pa, 1981. P. 143.
3. Hargreates K. J. A., Harvey R., Roper F. J., Smitt D. B. // Ibid. P. 133.
4. Ловачев Л. А. // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 8. С. 1085.
5. Богова В. И., Фиалков Б. С. // Там же. 1982. Т. 56. № 7. С. 1791.
6. Богова В. И., Щербakov Н. Д., Фиалков Б. С. // Физика горения и взрыва. 1980. № 3. С. 136.
7. Мангашян А. А., Бейбузян М. А., Саакян А. С., Налбандян А. Б. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 202. № 1. С. 120.
8. Саакян А. С., Мангашян А. А., Налбандян А. Б. // Арм. хим. журн. 1975. Т. 28. № 10. С. 767.

Академия наук КазССР
Химико-металлургический институт
Караганда

Поступила в редакцию
30.IX.1987

УДК 543.422:541.183

АКЦЕПТОРНЫЕ СВОЙСТВА ИОНОВ ЦЕРИЯ (IV) НА ПОВЕРХНОСТИ СИЛИКАГЕЛЯ

Маркарян Г. Л., Мотин Н. В., Фионов А. В., Разумасва А. Е., Лунина Е. В.

Методом парамагнитного зонда изучена природа адсорбционных центров на поверхности силикагеля с различным содержанием оксида церия. Обнаружено присутствие сильных акцепторных центров – координационно-ненасыщенных ионов Ce^{4+} . Показано, что для образца, содержащего 1,2 масс. % CeO_2 , концентрация таких ионов составляет ~1,5% от всего количества нанесенного церия.

Оксид церия является важным компонентом катализаторов дожигания отходящих газов различных производств. Активная поверхность таких катализаторов формируется в результате сложного взаимодействия составляющих их веществ. При этом возможно образование новых состояний, не характерных для индивидуальных компонентов. Существенное влияние на формирование каталитически активной поверхности может оказывать природа носителя. В данной работе исследованы акцепторные свойства ионов церия, нанесенных на поверхность силикагеля.

Экспериментальная часть. Силикагели, содержащие оксид церия, готовили пропиткой носителя водным раствором нитрата церия (III). В качестве носителя использовали силикагель производства фирмы Chemapol (ЧССР), дополнительно очищенный от ионов алюминия обработкой соляной кислотой ($S_{уд} = 260 \text{ м}^2/\text{г}$). Образцы высушивали при комнатной температуре в течение суток, прокаливали на воздухе 3 ч при 470 К и 4 ч при 870 К до полного разложения нитрата церия. Содержание оксида церия варьировалось от 0,3 до 6,0 масс.%. Перед опытом

образцы прокаливали 2 ч на воздухе при 720 К, а затем 2 ч в вакууме 10^{-3} Па при той же температуре. Дозированные количества индикаторов — парамагнитных зондов 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксида (танан) и NO адсорбировали из паров.

Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре типа РЭ1306. Анализ спектров проводили в соответствии с [1]. Площадь поверхности образцов, доступной танану, определяли методом «парамагнитной сетки» [2].

Обсуждение результатов. Спектр ЭПР танана, адсорбированного на поверхности исходного силикагеля, представляет собой обычный анизотропный триплет. Этот спектр соответствует взаимодействию неспаренного электрона с ядром ^{14}N ($I=1$). Значение анизотропной константы сверхтонкого взаимодействия (СТВ) $A_{\parallel}^{\text{N}}=38,5 \pm \pm 0,5$ Э, что характерно для слабополярного окружения, например, для образования водородной связи с гидроксильными группами поверхности. Спектр ЭПР второго

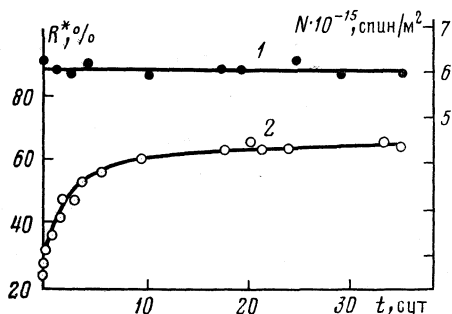


Рис. 1

Рис. 1. Зависимости от времени общей концентрации танана, адсорбированного на поверхности 1,2 мас. % $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ (1) и концентрации комплекса танана

($R^* = [R'_{\text{Ce}^{4+}}]/[R'_{\text{бщ}}]$) с координационно-ненасыщенными ионами Ce^{4+} (2)

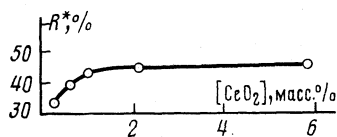


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость вклада спектра комплекса танана с $\text{Ce}_{\text{кн}}^{4+}$ в общий спектр ЭПР от содержания оксида церия в образцах (концентрация танана $\sim 5 \cdot 10^{14}$ спинов/ м^2)

индикатора — NO не наблюдался; это также свидетельствует об отсутствии адсорбционных центров с большим градиентом кристаллического поля [3].

Модифицирование силикагеля ионами церия приводит к появлению новых адсорбционных центров. Спектр ЭПР танана, адсорбированного на поверхности этих образцов, представляет собой наложение двух триплетных спектров. Разделение суперпозиций триплетных спектров и анализ их параметров проводились путем теоретического моделирования с использованием программы [4], дополненной процедурой построения суперпозиции двух спектров. Было показано, что параметры одного из триплетных спектров ($g_{\perp}=2,0058$, $g_{\parallel}=2,0010$, $A_{\parallel}^{\text{N}}=38,5$ Э) не отличаются от параметров спектра ЭПР танана на поверхности исходного силикагеля. Параметры второго триплетного спектра ($g_{\perp}=2,0028$, $g_{\parallel}=1,9983$, $A_{\parallel}^{\text{N}}=44$ Э) указывают на взаимодействие танана с сильными акцепторными центрами [5].

При адсорбции NO наблюдается спектр ЭПР, параметры которого ($g_{\perp}=1,99$, $g_{\parallel}=1,95$) также свидетельствуют об образовании комплекса молекул NO с сильными акцепторными центрами. Как известно, из анализа параметров таких спектров можно получить энергетическую характеристику взаимодействия адсорбированных молекул NO с акцепторными центрами — величину расщепления $2p\pi^*$ -уровней Δ [6]. Рассчитанное нами значение Δ равно 0,61 эВ, что близко к значению этой величины для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и алюмосиликатов (0,60–0,75 эВ) [6].

О значительных акцепторных свойствах новых адсорбционных центров свидетельствует и характер распределения танана по поверхности адсорбента. Сразу после адсорбции спектр ЭПР нитроксильного радикала представляет собой суперпозицию триплетов с преобладающим вкладом спектра, соответствующему адсорбции на слабых центрах. Спектр уширен диполь-дипольным взаимодействием радикалов, что указывает на высокую локальную концентрацию танана. Со временем вид спектра изменяется: снимается диполь-дипольное уширение, увеличивается вклад

спектра радикалов, связанных с сильными центрами; при этом общая концентрация танана остается постоянной (рис. 1). Таким образом, в результате поверхностной диффузии радикал не только распределяется по всей доступной поверхности образца ($200 \text{ м}^2/\text{г}$), но и локализуется преимущественно на акцепторных центрах. С ростом концентрации оксида церия в образцах вклад спектра комплекса танана с акцепторными центрами увеличивается, достигая некоторого предельного значения (рис. 2).

Появление новых акцепторных центров при нанесении оксида церия на силикагель, увеличение количества таких центров с ростом концентрации оксида церия позволяет отнести их к координационно-ненасыщенным ионам $\text{Ce}^{4+}(\text{Ce}_{\text{нн}}^{4+})$, локализованным на поверхности силикагеля.

Количество акцепторных центров можно определить по максимальной концентрации комплексно-связанного радикала [7]. Было найдено, что в образце, содержащем CeO_2 (1,2 масс. %), концентрация акцепторных ионов церия составляет $6,4 \cdot 10^{17}$ центр/г, или $3,2 \cdot 10^{15}$ центр/ м^2 в расчете на площадь поверхности, доступной танану ($200 \text{ м}^2/\text{г}$). Это соответствует $\sim 1,5\%$ от общего количества нанесенных ионов церия, т. е. значительно меньше числа $\text{Ce}_{\text{нн}}^{4+}$, локализующихся в аналогичных условиях на поверхности оксида алюминия (80%) [8]. Однако эти центры являются более сильными акцепторами по сравнению с ионами Ce^{4+} на поверхности Al_2O_3 . На это указывает более высокое значение анизотропной константы A_{\parallel}^N (44 Э) триплетного спектра ЭПР танана, связанного в комплекс с ионами Ce^{4+} на поверхности SiO_2 по сравнению с аналогичной константой спектра ЭПР комплекса с ионами Ce^{4+} на поверхности Al_2O_3 (40,3 Э). Этот результат представляет, на наш взгляд, самостоятельный интерес, так как свидетельствует о значительном влиянии природы матрицы не только на возможность локализации на поверхности одиночных ионов нанесенного компонента, но и на их акцепторные свойства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Голубев В. Б., Лунина Е. В., Селивановский А. К. // Успехи химии. 1981. Т. 50. С. 792.
2. Лунина Е. В., Лебедева О. Е., Мотина А. Д. и др. // Кинетика и катализ. 1987. Т. 28. № 4. С. 1002.
3. Lansford J. H. // Adv. Catalysis. 1972. V. 22. P. 265.
4. Разумяева А. Е., Добряков С. Н., Лунина Е. В. // Журн. структур. химии. 1986. Т. 27. С. 80.
5. Бучаченко А. Л., Вассерман А. М. Стабильные радикалы. М.: Химия, 1973.
6. Lansford J. H. // J. Phys. Chem. 1968. V. 72. P. 2141.
7. Лебедева О. Е., Лунина Е. В., Александрова И. Л., Байбурский В. Л. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. С. 183.
8. Бабенкова Л. В., Попова Н. М., Лунина Е. В. и др. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 6. С. 1565.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Химический факультет

Поступила в редакцию
13.XI.1987

КИНЕТИКА ГЕМИНАЛЬНОЙ РЕКОМБИНАЦИИ В ВЯЗКОЙ СРЕДЕ. ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ

Ромашов Л. В., Багдасарьян Х. С.

Проведено сравнение экспериментальных данных, полученных из измерений кинетики геминальной рекомбинации радикальных пар при ИЛФ фенолбензилкетона и бензила в глицерине при 0°C , с данными, вычисленными по полученному ранее выражению, описывающему кинетику геминальной рекомбинации радикальных пар в конкуренции с диффузионным разделением пары. Установлено хорошее согласие для полученных в эксперименте и вычисленных значений оптических плотностей. Показано, что наложение внешнего магнитного поля $H=740$ Гс увеличивает выход радикалов в объеме на 10% для фенолбензилкетона и на 3,2% для бензила, вследствие расщепления триплетного уровня исходной пары.

Ранее нами было получено выражение для кинетики геминальной рекомбинации радикальных пар в конкуренции с диффузионным разделением пары [1]. Доля рекомбинировавших пар $\varphi(t)$ за время t имеет следующий вид:

$$\varphi(t) = \frac{k_1}{k_1 + a^2} \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\frac{1}{2} + \frac{k_1}{a^2} \right) a^2 t \right] \operatorname{erfc} \frac{1}{2} a t^{1/2} \right\}. \quad (1)$$

В этом уравнении k_1 — константа геминальной рекомбинации, D — сумма коэффициентов диффузии радикалов пары, R — сумма радиусов радикалов пары, $a^2 = D/R^2$.

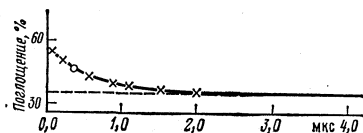


Рис. 1

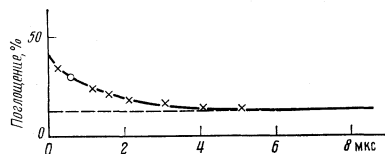


Рис. 2

Рис. 1. Кинетика геминальной рекомбинации пары фенольный радикал — бензильный радикал в глицерине при 0°C .

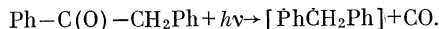
Рис. 2. Кинетика геминальной рекомбинации пары бензоильных радикалов в глицерине при 0°C .

Кинетика геминальной рекомбинации прослеживается по оптической плотности (ОП) одного из радикалов пары. В [1] уравнение (1) представлено в форме, удобной для сравнения с экспериментом

$$\text{ОП}(t) = \text{ОП}_\infty + (\text{ОП}_0 - \text{ОП}_\infty) \exp \left[- \left(\frac{1}{2} + \frac{\varphi_\infty}{1 - \varphi_\infty} \right) a^2 t \right] \operatorname{erfc} \frac{1}{2} a t^{1/2}. \quad (2)$$

Здесь $\text{ОП}(t)$ — оптимальная плотность радикала через время t после лазерного импульса, ОП_0 и ОП_∞ — оптические плотности радикала в конце лазерного импульса и при выходе на плато, $\varphi_\infty = (\text{ОП}_0 - \text{ОП}_\infty) / \text{ОП}_0$.

На рис. 1 представлена кинетика геминальной рекомбинации радикалов пары, возникших при наносекундном фотолизе $\lambda=266$ нм фенолбензилкетона в глицерине при 0°C



Заметим, что отщепление CO происходит за время $\sim 10^{-7}$ с, что значительно меньше геминальной рекомбинации ($\sim 10^{-6}$ с). Геминальная рекомбинация прослеживается по поглощению бензильного радикала при 320 нм.

По опорной точке (обведена кружком) определен параметр a , по которому вычислены некоторые значения $\text{ОП}(t)$ согласно уравнению (2) (отмечены крести-

ками). Вычисленные значения $OP(t)$ хорошо согласуются с экспериментальной кривой. В данном эксперименте $a=D/R^2=0,920 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$. При значении $R=5 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ получим $D=2,3 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$, что на четыре порядка меньше, чем для обычных жидкостей.

Лазерный фотолиз фенилбензилкетона приводит к образованию радикальной пары в триплетном состоянии. В вязкой среде время жизни пары величина $\sim 10^{-6} \text{ с}$, что значительно больше $T \rightleftharpoons S$ -переходов, время $\sim 10^{-8} \text{ с}$. Рекомбинация происходит, когда пара находится в синглетном состоянии, тогда как в триплетном состоянии пара диссоциирует с выходом радикалов в объем. Заметим, что геминальная рекомбинация происходит при вращательной диффузии радикалов пары, приводящей к перекрыванию орбиталей непарных электронов. Наложение магнитного поля 740 Гс расщепляет триплетный уровень пары, сохраняется только переход $T_0 \rightarrow S$ с последующей рекомбинацией пары. В отсутствие магнитного поля вероятность $1-\varphi_\infty$ диссоциации пары с выходом радикалов в объем равна $0,503 \pm 0,01$. При наложении магнитного поля $1-\varphi_\infty=0,552 \pm 0,01$ (средние из нескольких измерений). Таким образом, в магнитном поле выход радикалов в объем увеличивается на 10%.

Аналогичный эксперимент поставлен с бензилом $\text{Ph}-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{O})-\text{Ph}$ в глицерине при 0°C . Геминальная рекомбинация радикалов $\text{PhC}=\text{O}$ после лазерного импульса прослеживалась при 480 нм (рис. 2). Параметр $a=0,848 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$. Доля радикалов, выходящих в объем $1-\varphi_\infty$, равна $0,726 \pm 0,015$. При наложении магнитного поля 740 Гс значение $1-\varphi_\infty=0,749 \pm 0,015$. Таким образом, магнитное поле увеличивает выход радикалов в объем на 3,2%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Багдасарьян Х. С., Ромашов Л. В. // Докл. АН СССР. В печати.
2. Turro N. J., Gould I. R., Baretz V. H. // J. Phys. Chem. 1983. V. 87. P. 529.

Научно-исследовательский физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила в редакцию
18.XII.1987

УДК 536.42

СПИНОДАЛЬНЫЙ РАСПАД РАССЛАИВАЮЩИХСЯ РАСТВОРОВ II. СТАДИЯ ОБРАЗОВАНИЯ МОДУЛИРОВАННОЙ СТРУКТУРЫ

Семин В. Н.

Показано, что увеличение экстинкции растворов h в области расслаивания объясняется развитием процесса спинодального распада преимущественно на периферии первоначально существующих флуктуаций концентрации. Установлено, что при этом время t_0 образования модулированной структуры гетерофазного состояния уменьшается с увеличением глубины проникновения в лабильную область ϵ согласно $t_0 \sim \epsilon^{-3\nu}$. Показано, что определенные с использованием кинетического уравнения Лифшица — Слезова значения критического параметра ξ_0 и критического индекса ν растворов в лабильной области согласуются с результатами масштабной теории.

Исследование ранней стадии спинодального распада (СР), т. е. процесса релаксации первоначально гомогенного и термодинамически неустойчивого состояния раствора в глубине области расслаивания в конечное гетерогенное состояние требует жестких ограничений на время «приготовления» такой неустойчивости [1]. Удовлетворить такие требования в эксперименте можно с помощью оптотермодинамического метода [2] перевода раствора в лабильную область, ввиду возможности широкого варьирования интенсивности и длительности действия импульса оптического излучения в сочетании со светоиндуцированным нагревом раствора в результате объемного энерговыделения при поглощении им света. Использование этого метода, однако, ограничивает выбор исследуемых систем растворами с нижней

критической точкой, в которых область расслаивания достигается при повышении температуры T_c .

К такому типу относятся исследованные в данной работе водные растворы триэтиламина (I) и бутилцеллозольва (II). Предварительно обезвоженные щелочью и обработанные активированным углем их органические компоненты подвергали вакуумной перегонке, после чего смешивали с дистиллированной водой до критической концентрации с точностью 0,1 масс.%. Коэффициент поглощения излучения Nd-лазера, работавшего в режиме модулированной добротности с длительностью моноимпульса излучения ~ 30 нс и используемого для перевода растворов в область лабильности от начальной $T_i < T_c$ до конечной $T_f > T_c$ температуры через критическую точку при $T = T_c$ составлял для раствора триэтиламин-вода $k_0^I = 0,16 \pm 0,01$, а для раствора бутилцеллозольв-вода $k_0^{II} = 0,17 \pm 0,01$ см $^{-1}$.

С целью увеличения глубины захода $\Delta T_{(-)} = T_f - T_c$ в область неустойчивости в II вводился поглощающий краситель CuCl_2 (раствор III), после чего для такого раствора $k_0^{III} = 1,31 \pm 0,05$ см $^{-1}$. Величина $\Delta T_{(-)}$ определялась из условия [3]

$$T_f - T_i = k_0 w / c_p \rho, \quad (1)$$

где w - плотность энергии падающего на раствор излучения Nd-лазера, $c_p = c_p(T_i)$ - удельная изобарная теплоемкость, $\rho = \rho(T_i)$ - плотность раствора. Исследование реакции системы на ее перевод в область лабильности осуществлялось по измерению временной зависимости пропускания пучка зондирующего излучения He-Ne-лазера мощностью 0,5 мВт и диаметром 1 мм, распространявшегося по оси пучка Nd-лазера, диаметром 6 мм в слое раствора длиной 3 мм.

Проведенные эксперименты показали, что ранняя стадия СР характеризуется экспоненциальным во времени t падением интенсивности прошедшего слой раствора зондирующего излучения $I_{\text{пр}}$ (вместе с тем, в области $\Delta T_{(-)} \leq 0,1^\circ\text{C}$ наблюдался относительно короткий предэкспоненциальный переходный режим) до уровня 0,1-0,3 его первоначального значения I_0 . При этом $I_{\text{пр}} = I_0 \exp(-\Gamma t)$, где показатель $\Gamma = t_0^{-1}$ характеризует время релаксации t_0 ранней стадии процесса СР и определяется в момент падения интенсивности $I_{\text{пр}}$ в e раз. Величина t_0 быстро уменьшалась с увеличением глубины захода $\Delta T_{(-)}$ в лабильную область (рис. 1).

Такое падение интенсивности $I_{\text{пр}}$ было связано с ростом экстинкции в растворе при увеличении сечения рассеяния света вследствие пространственного округления профиля концентрации $c(r)$ рассеивателей - крупномасштабных флуктуаций радиуса $\xi_{(+)}$ первоначально однородного раствора в результате вызванного СР перехода: флуктуация \rightarrow неоднородность концентрации с развитой межфазной поверхностью раздела. Своим появлением межфазная граница обязана образованию преимущественно на периферии флуктуации (поскольку там значение концентрации близко к критическому) модулированной структуры СР с характерным размером $\xi_{(-)} < \xi_{(+)}$.

Дополнительно проведенное по методике [4] исследование спектра экстинкции в процессе СР в момент времени t_0 на длинах волн 400, 480, 550, 630 нм выявило характерное для процесса округления профиля $c(r)$, т. е. перехода от рассеяния на сферически неоднородных к рассеянию на сферически однородных частицах уменьшение волнового экспонента n [5] в зависимости величины экстинкции h от длины волны в соотношении Ангстрема $h \sim \lambda^{-n}$. Более сильная зависимость n от $\Delta T_{(+)} = T_c - T_i$ (рис. 1), чем от $\Delta T_{(-)}$ дополнительно указывает на роль флуктуаций концентрации на ранней стадии процесса СР. Время образования модулированной структуры СР соответствует времени релаксации процесса округления $c(r)$, т. е. времени формирования поверхности раздела фаз, что сопровождается падением величины $I_{\text{пр}}$, и поэтому равно t_0 .

Данные рис. 1, перестроенные в двойном логарифмическом масштабе (рис. 2), хорошо спрямляются линейными зависимостями, при обчете которых методом наименьших квадратов с доверительной вероятностью 0,95 получен следующий вид явных зависимостей Γ от $\varepsilon_{(-)} = \Delta T_{(-)} / T_c$:

$$\begin{aligned} \Gamma^I, \text{ с}^{-1} &= (4,2 \pm 1,4) \cdot 10^9 \cdot \varepsilon_{(-)}^{(2,09 \pm 0,28)} \quad \text{для раствора I,} \\ \Gamma^{II}, \text{ с}^{-1} &= (2,4 \pm 0,7) \cdot 10^8 \cdot \varepsilon_{(-)}^{(1,89 \pm 0,09)} \quad \text{для растворов II и III.} \end{aligned} \quad (2)$$

Воспользуемся выражением, описывающим кинетику диффузионного роста размера зерна a модулированной структуры СР в форме [6, 7]

$$a^3 = (1/6\pi) |D_{(-)}| \xi_{(-)} t, \quad (3)$$

где $|D_{(-)}| = k_B T_f / 6\pi \eta \xi_{(-)}$ [7] - коэффициент взаимной диффузии, k_B - постоянная

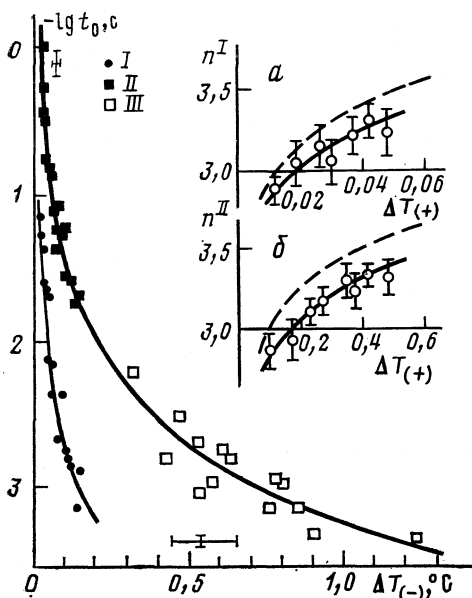


Рис. 1

Рис. 1. Зависимости t_0 от $\Delta T_{(-)}$ для растворов I, II, III при $\Delta T_{(+)} \sim 0,02^\circ\text{C}$ и волнового экспонента n от $\Delta T_{(+)}$ в процессе СР в момент времени $t=0$ (пунктирные линии) по данным [4] и $t=t_0$ (сплошные линии) для растворов I (а) и III (б) при $\Delta T_{(-)} \sim 0,1^\circ\text{C}$

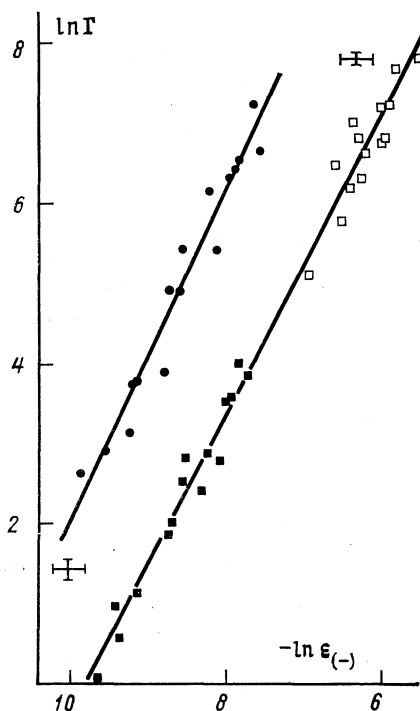


Рис. 2

Рис. 2. Зависимости Γ от $\varepsilon_{(-)}$ в двойном логарифмическом масштабе по данным рис. 1

Больцмана, η — сдвиговая вязкость раствора [4], $\xi_{(-)}$ — вводимый теорией групп-перенормировок корреляционный радиус неоднородностей концентрации в лабильной области [8]

$$\xi_{(-)} = \xi_0^{(-)} \varepsilon_{(-)}^{-\nu_{(-)}} \quad (4)$$

В момент времени t_0 , когда завершившаяся стадия развития модулированной структуры СР переходит в стадию коалесценции и $a = \xi_{(-)}$, что определяется местоположением кроссовера описывающих обе стадии зависимостей [3], получаем

$$\xi_{(-)}^3 = k_B T_f / (6\pi)^2 \eta \Gamma, \quad (5)$$

что с использованием (2) дает

$$\begin{aligned} \text{I} \quad \xi_{(-)}, \quad \tilde{A} &= (0,8 \pm 0,1) \varepsilon_{(-)}^{-(0,69 \pm 0,09)}, \\ \text{II} \quad \xi_{(-)}, \quad \tilde{A} &= (3,1 \pm 0,3) \varepsilon_{(-)}^{-(0,63 \pm 0,03)}. \end{aligned} \quad (6)$$

Зависимости (6) имеют тождественный функциональный вид с (4), что позволяет получить значения критических параметров $\xi_0^{(-)}$ и $\nu_{(-)}$ для исследованных растворов в лабильной области. Экспериментально их величину ранее определить не удалось ни в какой системе, поэтому полученные значения можно сравнить

Значения критического параметра ξ_0 и критического индекса ν в областях устойчивости (+) и лабильности (-) для исследованных водных растворов I и II

Раствор	$\xi_0^{(+)}$	$\xi_0^{(-)}$	$\nu_{(+)}$	$\nu_{(-)}$
I	1,2±0,1	0,8±0,1	0,62±0,03	0,69±0,09
II	4,1±0,3	3,1±0,3	0,61±0,03	0,63±0,03

с соответствующими величинами в области устойчивости [4] (таблица), а также данными теории групп-перенормировок, согласно которой $\xi_0^{(+)} / \xi_0^{(-)} = 1,91$, $\nu_{(+)} = \nu_{(-)} = 0,63$ [8] и метода универсальных амплитуд, в соответствии с которым $\xi_0^{(+)} / \xi_0^{(-)} = A^{(-)} / A^{(+)}$, где $A^{(\pm)}$ – множитель при первом сингулярном члене в разложении теплоемкости по температуре вблизи T_c , а именно $c_p^{(\pm)} = A^{(\pm)} (k_B / \alpha) \varepsilon_{(F)}^{-\alpha} + \dots$, $\alpha = 0,1$ – критический индекс. Для раствора I величина $A^{(-)} / A^{(+)}$ измерена и равна 1,7±0,3 [9]. Полученное соответствие экспериментальных результатов с теорией кроме того доказывает правомочность использования выражения (3) при описании кинетики роста модулированной структуры в процессе СР на его ранней стадии в растворах с критической концентрацией.

ЛИТЕРАТУРА

1. Скрипов В. П., Скрипов А. В. // Успехи физ. наук. 1979. Т. 128. № 2. С. 193.
2. Бункин Ф. В., Трибельский М. И. // Там же. 1980. Т. 130. № 2. С. 194.
3. Семин В. Н. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 8. С. 2263.
4. Семин В. Н. // Там же. 1988. Т. 62. № 7. С. 1953.
5. Пришивалко А. П., Бабенко В. А., Кузьмин В. Н. Рассеяние и поглощение света неоднородными и анизотропными сферическими частицами. Минск: Наука и техника, 1984. С. 263.
6. Lifshitz I. M., Slyozov V. V. // J. Phys. Chem. Solids. 1961. V. 19. P. 35.
7. Siggia E. D. // Phys. Rev. A. 1979. V. 20. № 2. P. 595.
8. Beysens D., Bourgou A., Calmettes P. // Ibid. 1982. V. 26. P. 3589.
9. Thoen J., Bloemen E., Van Dael W. // J. Chem. Phys. 1978. V. 68. № 2. P. 735.

Научно-исследовательский институт органических полупродуктов и красителей
Москва

Поступила в редакцию
10.XII.1987

УДК 536.42

СПИНОДАЛЬНЫЙ РАСПАД РАССЛАИВАЮЩИХСЯ РАСТВОРОВ III. ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ ЗАКАЛКИ

Семин В. Н.

Исследованы кинетика неравновесного фазового перехода расслаивания и влияние на нее первоначально существующих в растворе флуктуаций концентрации. Определено время образования модулированной структуры спинодального распада в зависимости от скорости изменения термодинамического состояния системы в области лабильности.

В общем случае в растворах процесс неравновесного фазового перехода расслаивания происходит при конечной скорости подвода или отвода тепла [1, 2]. При этом кинетика образования микрогетерофазного состояния определяется временем релаксации t_0 гидродинамической концентрационной моды в условиях непрерывного увеличения степени неравновесности состояния системы в результате роста температурного напора при закалке, т. е. при внедрении раствора за время τ

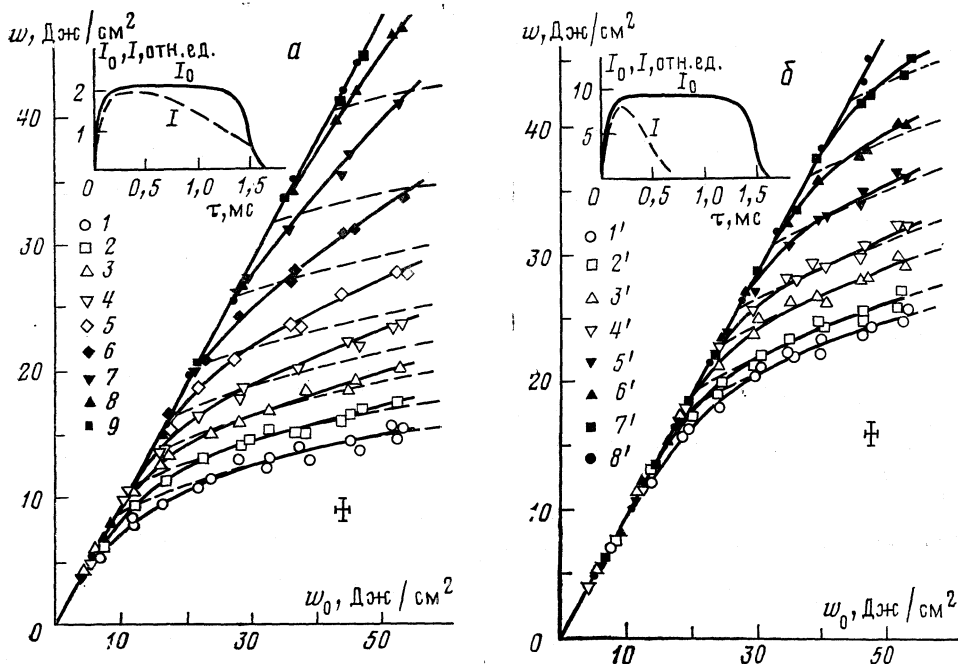


Рис. 1. Зависимости плотности энергии прошедшего w от плотности энергии падающего w_0 излучения на кювету с растворами I (а) и II (б) при $\Delta T_{(+)}=0,005$ (1), 0,010 (2), 0,05 (3), 0,12 (4), 0,22 (5), 0,39 (6), 0,57 (7), 0,86 (8), 1,24 (9), 9,20 (10); 0,006 (1'), 0,011 (2'), 0,05 (3'), 0,10 (4'), 0,21 (5'), 0,36 (6'), 0,54 (7'), 0,92°С (8'). Пунктиром отмечены зависимости, определенные с использованием (5) для соответствующих температур. На врезках осциллограммы интенсивности огибающей импульсов падающего I_0 и прошедшего I слой раствора I излучения при $\Delta T_{(+)}=0,005^\circ\text{C}$ и $w_0=12$ (а) и 52 Дж/см² (б)

вглубь области абсолютной термодинамической неустойчивости его существования в первоначальной гомогенной фазе. Случаи $\tau \ll t_0$ и $\tau \gg t_0$ исследованы ранее [3]. В данной работе рассматривается кинетика образования модулированной структуры спиноподобного распада (СР) при $\tau \sim t_0$.

Исследование проводилось в водных растворах триэтиламина (I) и бутилцеллозольа (II) критической концентрации. Первоначально термостатируемые при температуре $T=T_i < T_c$ в области устойчивости гомогенного состояния, они переводились в результате светоиндуцированного нагрева при поглощении действующего на них излучения Nd-лазера, работавшего в режиме свободной многомодовой генерации с длительностью огибающей импульса излучения $\tau_0=1,5$ мс, через нижнюю критическую точку, при $T=T_c$, в область расслоения, при $T > T_c$. Варьирование интенсивности падающего на слой раствора, толщиной 3 мм, излучения осуществлялось с помощью набора нейтральных светофильтров. Коэффициент поглощения световой энергии на длине волны генерации $\lambda=1,06$ мкм составлял для раствора триэтиламин-вода $K_0^I=0,16 \pm 0,01$ см⁻¹, а для раствора бутилцеллозоль-вода $K_0^{II}=0,17 \pm 0,01$ см⁻¹.

Анализ осциллограмм временного распределения интенсивности падающего I_0 и прошедшего I слой раствора излучения (рис. 1) показал, что передний фронт I повторяет форму фронта I_0 , в то время как при уменьшении величины $\Delta T_{(+)}=T_c-T_i$ или увеличении I_0 на заднем фронте импульса излучения наблюдалась увеличивающаяся область снижения величины I вследствие потери раствором прозрачности. Поглощение излучения I_0 на его переднем фронте приводило к разогреву и переводу системы от T_i до T_c и дальнейшему ее введению в область лабильности, где, в результате появления на периферии первоначально существующих флуктуаций концентрации модулированной структуры СР, возникала граница раздела фаз, ограничивающая таким образом сформировавшиеся микрогетерофаз-

ные неоднородности. Такое огрубление профиля концентрации рассеивателей света вызывало увеличение экстинкции раствора [3] и поэтому вело к падению заднего фронта I и уменьшению доли прошедшей через кювету энергии излучения (рис. 1).

Условие теплового баланса при падении излучения на раствор

$$w_0 = q_0 \tau_0 = (c_p \rho / K_0) \Delta T = W \epsilon, \quad (1)$$

где w_0 — интегральная за время τ_0 плотность энергии, q_0 — плотность мощности падающего излучения, $c_p = c_p(T_i)$ — удельная изобарная теплоемкость, $\rho = \rho(T_i)$ — плотность раствора, $\Delta T = T - T_i$ — величина светондцированного нагрева, $W = (c_p \rho / K_0) T_c$, $\epsilon = \Delta T / T_c$ — приведенная температура, описывает две качественно различные стадии в процессе закалки раствора.

На первой, за время $t_{(+)} = \tau_0 W \epsilon_{(+)} / w_0$, где $\epsilon_{(+)} = \Delta T_{(+)} / T_c$, происходит перевод системы без ее структурного изменения (при достаточно малых $t_{(+)}$) от T_i до T_c в гомогенной и устойчивой области. При этом плотность мощности прошедшего слой раствора толщиной x излучения $q = q_0 \exp(-Kx)$ остается постоянной и поэтому плотность энергии, прошедшего через кювету излучения $w_{(+)} = q t_{(+)}$. Здесь $K = K_0 + k$, где $k(T_i, \lambda)$ — коэффициент экстинкции, равный $k_0(T_i, \lambda_0) (\lambda_0 / \lambda)^n$, где k_0 — его опорное значение при $\lambda_0 = 0,63$ мкм, а $2,5 \leq n = n(T_i) \leq 4,0$ — величина волнового экспонента [3].

На второй стадии происходит движение системы по фазовой координате $\epsilon_{(-)} = (T - T_c) / T_c$ в лабильной области. Величина $\epsilon_{(-)}$ в соответствии с (1) растет со временем t

$$\epsilon_{(-)} = (q_0 / W) t \quad \text{при} \quad 0 \leq t \leq \tau_0 - t_{(+)}. \quad (2)$$

Образующаяся модулированная структура СР на этой стадии приводит к снижению величины q во времени при относительно малых значениях $\Delta T_{(+)}$ согласно $q = q_0 \exp(-\Gamma t - Kx)$ [3], где показатель Γ , в свою очередь, зависит от глубины захода в область лабильности $\epsilon_{(-)}$

$$\Gamma = \gamma \epsilon_{(-)}^2, \quad (3)$$

где амплитуда постоянна для каждого раствора [3]. (В выражении (3) дробная степень при $\epsilon_{(-)}$ для упрощения функционального вида зависимости округлена.) Используя (2) и (3), получим: $\Gamma = (\gamma / W^2) q_0^2 t^2$. В момент времени $t = t_0$, определяемый из условия $q = e^{-1} q_0$ или $\Gamma t_0 = 1$, раствор теряет прозрачность. Это означает [3], что время развития модулированной структуры СР

$$t_0 = (\gamma / W^2)^{-1/2} q_0^{-1/2}. \quad (4)$$

Плотность энергии, прошедшая в этом случае слой раствора на стадии образования модулированной структуры СР, $w_{(-)} = q_0 t_0 \exp(-Kx)$.

Суммарная плотность прошедшей энергии $w = w_{(+)} + w_{(-)}$ в процессе закалки раствора в лабильную область к моменту завершения ранней стадии СР

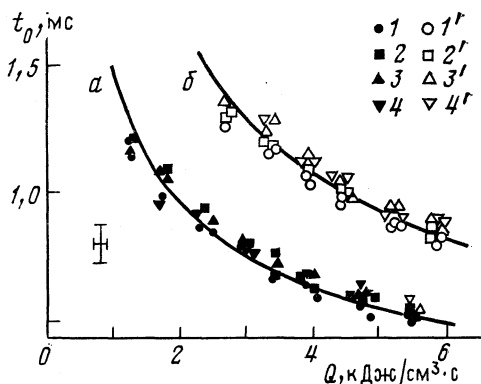
$$w = [W \epsilon_{(+)} + (\gamma / W^2)^{-1/2} q_0^{1/2}] \exp(-Kx) \quad (5)$$

содержит член, зависящий как от $\epsilon_{(+)}$ и характеризующий вклад в процесс СР начального состояния системы, так и от q_0 , определяющий ее реакцию на условия закалки, т. е. на скорость подвода тепла $Q = K_0 \cdot q_0$.

При $\tau_0 < t_{(+)}$ энергии импульса излучения Nd-лазера недостаточно для перевода раствора в лабильную область. Поэтому экспериментальные значения w (рис. 1) вне зависимости от величины T_i или w_0 располагаются на прямой с тангенсом угла наклона, равным $\exp(-Kx)$. При $0 < \tau_0 - t_{(+)} < t_0$ раствор удается перевести за спиномодаль, однако импульс излучения заканчивается прежде, чем успевает развиться модулированная структура СР (рис. 1, а). Поскольку при этом раствор теряет прозрачность лишь частично, полученные значения w располагаются несколько ниже соответствующих значений, рассчитанных с использованием уравнения (5).

При $\tau_0 - t_{(+)} > t_0$ энергии и длительности импульса излучения достаточно для перевода раствора в область лабильности и завершения развития в нем ранней стадии СР (рис. 1, б). Экспериментальные значения w при относительно малых $\Delta T_{(+)}$ согласуются с зависимостями (5), превышая их, однако, с ростом величин $\Delta T_{(+)}$ и w_0 (рис. 1). Такое превышение можно объяснить тем, что в растворе при увеличении $\Delta T_{(+)}$ уменьшается радиус флуктуаций концентрации, определяющий размер полученных при завершении ранней стадии СР микрогетерофазных неоднородностей, в результате чего в этот момент времени t_0 экстинкция в растворе относительно уменьшается. Полная потеря раствором прозрачности происходит на стадии коалесценции неоднородностей [4], при $t > t_0$, что приводит к наблюдаемо-

Рис. 2. Зависимости времени образования модулированной структуры спиноподобного распада t_0 от скорости подвода тепла Q в растворах I (а) и II (б) при $\Delta T_{(+)}$, равном 0,005 (1), 0,010 (2), 0,05 (3), 0,12 (4); 0,006 (1'), 0,011 (2'), 0,05 (3'), 0,10° C (4')



му «избыточному» росту величины w . Об этом свидетельствует также качественное различие зависимостей на рис. 1, а и б, где для сравнительно одинаковых $\Delta T_{(+)}$ в растворе II соответствие экспериментальных результатов с (5) значительно лучше, чем для I, поскольку размер флуктуаций для одинаковых $\Delta T_{(+)}$ в II существенно больше, чем в I [3].

Перестраивая данные рис. 1 в координатах $t_0 = \tau_0 w^{-1} [w \exp(Kx) - W\varepsilon_{(+)}]$ от $Q = K_0 \cdot q_0$, получим приведенную на рис. 2 зависимость. При ее обсчете в двойных логарифмических координатах с помощью метода наименьших квадратов с доверительной вероятностью 0,95 получена следующая явная зависимость t_0 от Q , определяемой в Дж/(см³·с)

$$t_0^I, \text{ с} = (0,10 \pm 0,05) Q^{-0,61 \pm 0,06} \text{ для раствора I,} \quad (6a)$$

$$t_0^{II}, \text{ с} = (0,23 \pm 0,12) Q^{-0,65 \pm 0,06} \text{ для раствора II.} \quad (6б)$$

Сравнительно большая ошибка в (6), помимо выше названных причин, связанная также со слабой зависимостью t_0 от T_i , поскольку $W = W(T_i)$ в (4). Тем не менее полученная экспериментальная зависимость (6), согласуясь с (4), описывает основной параметр t_0 , определяющий кинетику неравновесного фазового перехода расщепления в зависимости от степени его неравновесности, характеризуемой скоростью изменения термодинамического состояния системы.

В заключение автор выражает признательность В. М. Подгаецкому за предоставленную возможность провести данное исследование и интерес к работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chou Y. C., Goldburg W. I. // Phys. Rev. A. 1979. V. 20. P. 2105.
2. Wong N., Knobler Ch. // J. Chem. Phys. 1978. V. 69. P. 725.
3. Семин В. Н. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 4. С. 1099.
4. Семин В. Н. // Там же. 1988. Т. 62. № 8. С. 2263.

Научно-исследовательский институт органических полупродуктов и красителей
Москва

Поступила в редакцию
12.II.1988.

ПОТЕНЦИАЛ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АТОМОВ В АЛМАЗЕ

Магомедов М. Н.

Определены параметры парного межатомного потенциала для алмаза. Показано, что использование данных параметров дает при расчетах хорошее согласие с экспериментальными данными.

Потенциал межатомного взаимодействия степенного типа

$$\varphi(r) = [D/(b-a)] [a(r_0/r)^b - b(r_0/r)^a] \quad (4)$$

широко используется как при изучении уравнения состояния алмаза [1], так и при моделировании перехода алмаз-графит [2]. Для однозначного определения функции (1) необходимо взаимосвязанным образом определить все четыре параметра потенциала: r_0 , D , b , a .

Для решения этой задачи воспользуемся приближением взаимодействия «только ближайших соседей» [3]. Тогда с учетом «нулевых колебаний» полная энергия (на атом) кристалла при $p=0$, $T=0$ К будет равна

$$E_0 = (k_n/2)D - (9/8)k_B\theta_0,$$

где p — давление, T — температура, k_n — координационное число, k_B — постоянная Больцмана, θ — температура Дебая.

Для определения коэффициентов b и a воспользуемся результатами работы [4] где, исходя из приближения взаимодействия «только ближайших соседей», были определены температура θ и параметр Грюнайзена для 48 простых веществ. Исходя из [4], для b и a можно получить

$$\begin{aligned} b &= 6\gamma_0 \{1 - [(8D/k_B\theta_0) - 2]^{-1}\} - 2, \\ a &= \Gamma b / (K_R + \Gamma), \quad K_R = \hbar^2 / (k_B r_0^2 m), \\ \Gamma &= \frac{144}{5k_n} \frac{\theta_0}{b(b+1)} \left[\left(\frac{b+2}{6\gamma_0} \right) - 1 \right], \end{aligned}$$

где γ_0 — параметр Грюнайзена при $p=0$, $T=0$, К, \hbar — постоянная Планка, m — масса атома. Таким образом, определив r_0 из параметра решетки при $p=0$, $T=0$ К ($r_0 = lc_0$), получим замкнутую систему для определения четырех параметров потенциала (1) исходя из «исходных параметров»: E_0 , θ_0 , γ_0 , c_0 .

Проверка данной методики на ГЦК-кристаллах ($k_n=12$, $l=2^{-1/2}$) инертных газов с «исходными параметрами» из [3] показала отличное согласие рассчитанных параметров потенциала (1) с общепринятыми значениями. Например, для аргона было получено; $r_0=0,3756$ нм $D/k_B=171$ К, $b=16 \div 18$, $a=6 \div 7$. Это хорошо согласуется с результатами работ [3, 5, 6].

Применение вышеописанной методики к алмазу ($k_n=4$, $l=3^{1/2}/4$) с «исходными параметрами»: $c_0=0,357$ нм [2], $E_0=15,88$ эВ [1], $\theta_0=2230$ К [7], $\gamma_0=0,965$ [1], позволило получить следующие значения параметров потенциала (1): $r_0=0,1544$ нм, $D/k_B=93\,411,72$ К, $b=3,807$, $a=2,317$.

Значения b и a хорошо согласуются с оценками этих величин, сделанных в [1]: $b=4,17$, $a=2,13$. Именно поэтому полученные из наших параметров значения $K_0 V_0 / E_0 = ab/9$ и $K_0'(p) = 2 + (a+b)/3$ хорошо согласуются с экспериментальными данными из [1]: $K_0 V_0 / E_0 = 0,985$ и $K_0'(p) = 4$. Здесь K_0 и V_0 — модуль объемной упругости и объем атома при $p=0$, $T=0$ К. Параметр D/k_B , полученный нами для алмаза, почти достигает верхнего предела для однократной межатомной связи в веществе (95860 К [8]), что свидетельствует о близости алмаза к «идеально крепкому» веществу.

В работе [2] были использованы следующие значения параметров потенциала (1): $b=6$, $a=4$, $D/k_B=42817,8$ К, $r_0=0,154$ нм. Но из данных значений b и a следуют не согласующиеся с экспериментом значения $K_0 V_0 / E_0$ и $K_0'(p)$. Кроме того, при использовании потенциала из [2] в расчетах (по методу [4]) получаются не согласующиеся с экспериментом значения: $\theta_0=2580$ К и $\gamma_0=1,323$.

Из результатов работы [9] коэффициент Пуассона можно определить в виде

$$\mu = (L-1)/(L+1), \quad L = abk_n D / 6m\omega_0^2, \quad (2)$$

где ω_0 – скорость продольной ультразвуковой волны в кристалле при $p=0$, $T=0$ К. Подставляя в (2) параметры потенциала, полученные нами (при $\omega_0=18120$ м/с [10]) имеем $\mu=0,073$. Расчет же с потенциалом из [2] дает $\mu=0,182$, что плохо согласуется с экспериментальным значением $\mu=0,07$ [10].

В заключение заметим, что расчет объемной зависимости параметра Грюнайзена по методу работы [4] с нашими параметрами потенциала показал очень слабое уменьшение γ при уменьшении объема: при уменьшении V/V_0 от 1 до 0,5 значение γ уменьшалось от 0,965 до 0,962, что лежит в пределах точности измерения γ . В [1] экспериментально также обнаружили, что в области $V/V_0=1\pm 0,93$ значение γ постоянно. Но рассчитанная нами зависимость $\gamma(V)$ не согласуется с результатами работы [11], где было обнаружено заметное увеличение γ при сжатии алмаза. Тем не менее, исходя из термодинамического подобия алмаза, кремния и германия [1] и результатов наших расчетов, можно утверждать, что параметр γ в алмазе должен незначительно уменьшаться при сжатии, как это происходит в кремнии и германии [11].

Автор благодарит Дибирова А. П. за помощь в работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Александров И. В., Гончаров А. Ф., Зисман А. Н., Стишов С. М. // ЖЭТФ. 1987. Т. 93. № 8. С. 680.
2. Андреев В. Д., Малик В. Р. // Сверхтвердые материалы. 1987. № 2. С. 5.
3. Рейсленд Дж. Физика фононов. М.: Мир, 1975.
4. Магомедов М. Н. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 4. С. 1003.
5. Севастьянов Р. М., Зыков Н. А. // Теплофизика высоких температур. 1971. Т. 9. № 1. С. 46.
6. Перов А. Н. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 6. С. 1425.
7. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978.
8. Эстерле О. В. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 1. С. 137.
9. Магомедов М. Н. // Там же. 1984. Т. 58. № 7. С. 1804.
10. Андерсон О. // Физическая акустика/Под ред. У. Мезона. Т. 3. Часть Б. Гл. 2. М.: Мир, 1968.
11. Гончаров А. Ф., Макаренко И. Н., Стишов С. М. // Письма в ЖЭТФ. 1985. Т. 41. № 4. С. 150.

Академия наук СССР
Дагестанский филиал
Институт проблем геотермии
Махачкала

Поступила в редакцию
4.1.1988

УДК 536.7

РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КВАЗИБИНАРНЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ГЕРМАНИЯ И КРЕМНИЯ

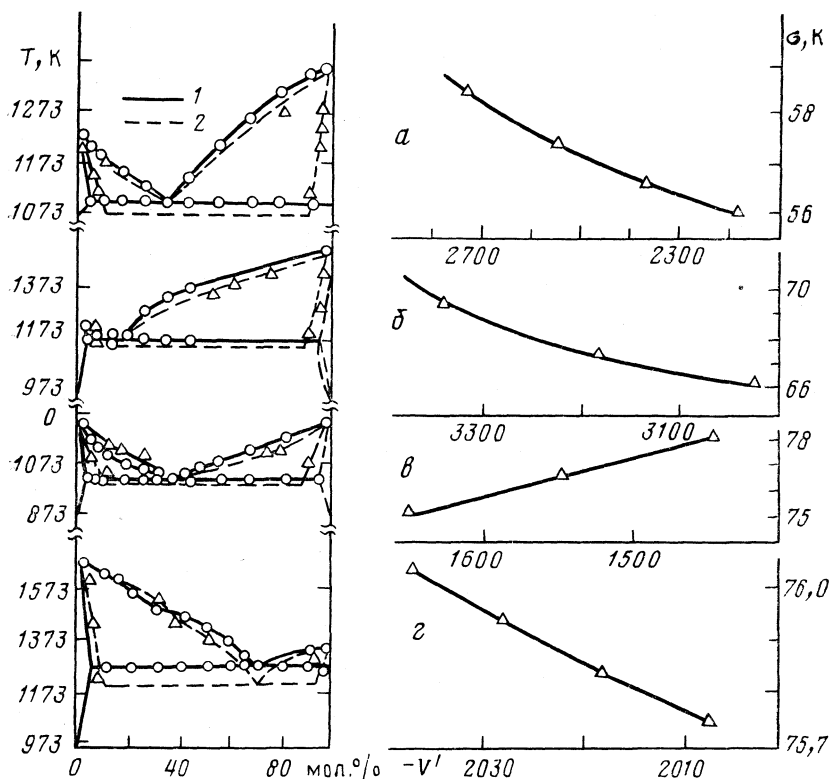
Коренчук Н. М., Прач П. И., Тищенко И. А.

В приближении парного взаимодействия ближайших соседей рассчитаны параметры взаимодействия в квазибинарных системах Ge – AlSb, Ge – GaAs, Ge – InAs и Si – AlSb.

В работе [1] в приближении парного взаимодействия ближайших соседей получены уравнения кривых фазового равновесия в квазибинарных системах типа AC – BC

$$RT \ln \frac{1-x}{1-y} - V'x^2 - V''y^2 - \Delta H_{AC}(T/T_{AC}-1) = 0, \quad (1)$$

$$RT \ln \frac{x}{y} - V'(1-x)^2 - V''(1-y)^2 - \Delta H_{BC}(T/T_{BC}-1) = 0,$$



Система выбора оптимальных параметров взаимодействия; 1 – экспериментальные, 2 – расчетные диаграммы состояния квазибинарных систем (а – Ge – AlSb, б – Ge – GaAs, в – Ge – InAs, г – Si – AlSb) и зависимости параметров взаимодействия V' от параметра минимизации σ при выбранных постоянных значениях V''

где x , y – концентрация АС в жидкой и твердой фазах; V' , V'' – параметры взаимодействия в жидкой и твердой фазах; ΔH_{AC} , ΔH_{BC} – энтальпии плавления соединений АС, ВС; T_{AC} , T_{BC} – их температуры плавления. В [2] предложена методика расчета параметров взаимодействия квазибинарных систем $A^{IV}B^V - A^{III}B^V$.

Цель настоящей работы – использование указанной методики для расчета параметров взаимодействия в квазибинарных системах типа $A^{IV}(Ge, Si) - A^{III}B^V$, в системах эвтектического типа с помощью ЭВМ ЕС-1022. В качестве объектов исследования были выбраны следующие системы: Ge – AlSb, Ge – GaAs, Ge – InAs, Si – AlSb. Исходные данные и литературные источники, а также расчетные значения параметров взаимодействия, параметров минимизации σ и разности $\Delta T = T_e^{расч} - T_e^{эксп}$ представлены в таблице.

Выбор оптимальных значений параметров взаимодействия для разных систем осуществлялся согласно рисунку. Слева на рисунке представлены экспериментальные и расчетные диаграммы состояния указанных систем при выбранных оптимальных параметрах взаимодействия V' и V'' . Оптимально выбранными параметрами взаимодействия считались те, для которых параметр минимизации σ являлся минимальным (рисунок, справа).

С другой стороны, оценка эвтектической температуры T_e для систем Ge – AlSb, Ge – GaAs, Ge – InSb, Si – AlSb осуществлялась согласно уравнению (2), полученному в работе [5]:

$$T_e = \{[(1-x_e)^2 + x_e^2](V' - V'') + \Delta H_{AC} + \Delta H_{BC}\} / (\Delta S_{AC} - \Delta S_{BC}), \quad (2)$$

где x_e – концентрация эвтектической точки.

Как видно из таблицы, рассчитанные значения ($T_e^{расч}$) для систем Ge – AlSb, Ge – GaAs, Ge – InAs согласовались с экспериментальными диаграммами этих си-

Системы [3]	$T_{пл}$, К [4]	$\Delta H_{пл}$, кал/моль	$-V'$, кал/моль	V'' , кал/моль	σ , К	ΔT , К
Ge – AlSb	1210 1327	8 850 14 200	2190	5380	56	36
Ge – GaAs	1210 1511	8 850 23 200	3036	5834	66.2	22
Ge – InAs	1210 1215	8 850 12 600	1650	4833	81.5	3
Si – AlSb	1688 1327	11 900 14 200	2008	6700	76.7	87

систем. В то же время, для системы Si – AlSb значение $\Delta T=87$ К указывает на худшее совпадение расчетного значения ($T_e^{расч}$) с экспериментальным значением ($T_e^{эксп}$). По-видимому, такое отличие обусловлено использованными для расчета значениями энтропии плавления соединения AlSb, которые в различных источниках неодинаковы.

В заключение отметим, что проведенные исследования по расчету параметров взаимодействия в системах Ge – AlSb, Ge – GaAs, Ge – InAs, Si – AlSb указывают на перспективность используемой методики расчета параметров взаимодействия для различного типа квазибинарных систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коренчук Н. М., Бурдейный А. Н. // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 9. С. 2383.
2. Коренчук Н. М., Бурдейный А. Н., Бандура В. М. // Там же. 1980. Т. 54. № 9. С. 2363.
3. Глазов В. М., Земсков В. С. Физико-химические основы легирования полупроводников. М.: Наука, 1967.
4. Глазов В. М., Айвазов А. А. Энтропия плавления металлов и полупроводников. М.: Металлургия, 1980.
5. Коренчук Н. М., Прач П. И. // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 8. С. 1857.

Хмельницкий технологический институт
бытового обслуживания

Поступила в редакцию
1.11.1988

УДК 541.183

ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ ХРОМОКСИДНОГО СЛОЯ, СИНТЕЗИРОВАННОГО НА ПОВЕРХНОСТИ ПИРОГЕННОГО КРЕМНЕЗЕМА МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОГО НАСЛАИВАНИЯ

Исаров А. В., Конишевская Г. А., Плюто Ю. В., Чуйко А. А.

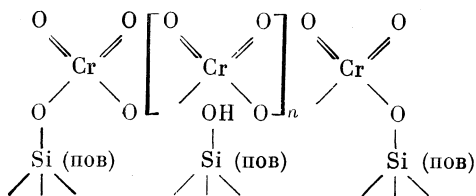
Методом электронной спектроскопии диффузного отражения изучено изменение степени ассоциации оксоанионов CrO_4^{2-} на поверхности SiO_2 при многократной последовательной обработке дисперсного пирогенного кремнезема парами оксохлорида хрома и воды. Показано, что увеличение количества циклов обработки поверхности SiO_2 по схеме: модифицирование – гидролиз – дегидратация приводит к увеличению размеров привитых хромоксидных кластеров.

Перспективным для синтеза хром(VI)содержащих кремнезёмов является метод молекулярного наслаивания [1], заключающийся в многократной попеременной обработке поверхности SiO_2 парами оксохлорида хрома и воды [2, 3].

Важной характеристикой хромсодержащего кремнезема является строение по-

верхностных соединений, в частности, степень ассоциации оксоанионов CrO_4^{2-} (размер хромоксидных кластеров), от которой могут зависеть такие свойства системы $\text{CrO}_3/\text{SiO}_2$, как каталитическая активность [4] и устойчивость к термовосстановлению [5].

Ранее [6] нами было показано, что уже после однократной обработки дисперсного пирогенного кремнезема парами CrO_2Cl_2 , затем парами воды и последующей дегидратации в вакууме, на поверхности SiO_2 образуются привитые кластеры шестивалентного хрома — полихроматы



Цель настоящей работы — выяснить, как изменяется степень ассоциации оксоанионов CrO_4^{2-} на поверхности пирогенного кремнезема в процессе многократной последовательной обработки образца по схеме: модифицирование парами CrO_2Cl_2 — гидролиз парами воды — дегидратация в вакууме.

Методика приготовления образцов подробно описана в работе [3]. Использовали дисперсный пирогенный кремнезем — аэросил — с $S_{уд} = 150 \text{ м}^2/\text{г}$. Электронные спектры диффузного отражения регистрировали на спектрофотометре «Spesord M40». Концентрацию ионов Cr(VI) на поверхности SiO_2 определяли иодометрическим методом после растворения образца в 2 н. KOH [8].

Три- и тетрахромат калия синтезировали по методике [7]. Для регистрации спектров диффузного отражения хроматы растирали с BaSO_4 , который одновременно служил образцом сравнения.

На рис. 1 приведены электронные спектры диффузного отражения образцов пирогенного кремнезема с возрастающим содержанием ионов Cr(VI) на поверхности, что достигалось повторением обработок по схеме: модифицирование — гидролиз — дегидратация. В спектрах присутствуют полосы поглощения 280, 380 нм и плечо в области 480 нм, характерные для спектров хромсодержащих кремнезёмов [6, 9]. Положение полос поглощения в электронных спектрах образцов дисперсного хромсодержащего кремнезема, синтезированных как методом молекулярного наслаивания, так и методом пропитки, практически совпадает с положением полос поглощения тетраэдрического хромат-аниона CrO_4^{2-} в растворе, для которых предложено следующее отнесение [10]: полосы 270 и 370 нм относят соответственно к разрешенным по симметрии в точечной группе переходам ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_2(1t_1 \rightarrow 7t_2)$ и ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_2(1t_1 \rightarrow 2e)$, а полосу 440 нм — к запрещенному по симметрии переходу ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_1(1t_1 \rightarrow 2e)$.

Однако обращает на себя внимание тот факт, что по мере увеличения количества циклов обработки SiO_2 по схеме: модифицирование — гидролиз — дегидратация происходит bathochromное смещение длинноволновой границы спектров диффузного отражения (рис. 1).

Для выяснения того, связано ли указанное bathochromное смещение с ростом длины цепи $-\text{Cr}^{\text{VI}}-\text{O}-\text{Cr}^{\text{VI}}-$ в поверхностных полихроматных структурах, как можно предположить из данных работы [9], или имеет другую природу, нами были сопоставлены изменения в электронных спектрах кристаллических изополихроматов при переходе от K_2CrO_4 к $\text{K}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$ (рис. 2) и модифицированного кремнезема при увеличении количества циклов обработки SiO_2 по схеме: модифицирование — гидролиз — дегидратация (рис. 1).

В спектрах изополихроматов наблюдаются полосы поглощения, характерные для хромат-аниона CrO_4^{2-} . При увеличении степени ассоциации оксоанионов CrO_4^{2-} происходит уширение и bathochromное смещение полос поглощения 260 и 360 нм, а также bathochromное смещение длинноволновой границы спектра.

Влияние степени ассоциации оксоанионов CrO_4^{2-} на положение длинноволновой границы спектров диффузного отражения изополихроматов можно объяснить уменьшением энергии длинноволнового электронного перехода ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_1(1t_1 \rightarrow 2e)$ при увеличении длины цепи $-\text{Cr}^{\text{VI}}-\text{O}-\text{Cr}^{\text{VI}}-$ [11]. Причина уширения и bathochromного смещения полос 260 и 360 нм неясна.

Поскольку увеличение степени ассоциации оксоанионов CrO_4^{2-} приводит к bathochromному смещению длинноволновой границы спектра в спектрах изополихроматов (рис. 2), изменения в электронных спектрах модифицированного кремнезема (рис. 1) также можно объяснить увеличением степени ассоциации оксоанионов CrO_4^{2-} (ростом хромоксидных кластеров) на поверхности SiO_2 .

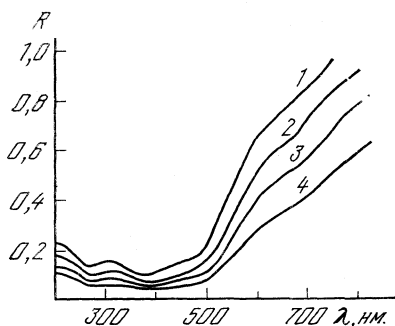


Рис. 1

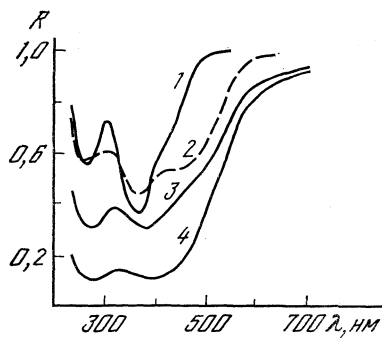


Рис. 2

Рис. 1. Электронные спектры диффузного отражения образцов пирогенного кремнезема, обработанных по схеме: модифицирование – гидролиз – дегидратация – 1 раз (1), 2 раза (2), 3 раза (3), 4 раза (4) при концентрации ионов Cr(VI) , равной 0,53 (1), 0,86 (2), 1,08 (3), 1,29 масс. % (4)

Рис. 2. Электронные спектры диффузного отражения кристаллических изополихроматов: 1 – K_2CrO_4 , 2 – $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 3 – $\text{K}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$, 4 – $\text{K}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$

Следует отметить, что речь идет об увеличении некоторого среднего размера хромоксидного кластера, так как на поверхности SiO_2 могут существовать кластеры различного размера. Это проявляется в том, что длинноволновая граница спектра в случае модифицированного кремнезема (рис. 1) имеет более диффузный характер, чем в случае кристаллических изополихроматов (рис. 2).

Наличие на поверхности кремнезема хромоксидных кластеров различного размера не позволяет получить методом электронной спектроскопии диффузного отражения количественную информацию о степени ассоциации оксоанионов CrO_4^{2-} на поверхности SiO_2 . Однако положение длинноволновой границы спектра диффузного отражения может служить для качественной оценки размеров привитых хромоксидных кластеров.

Таким образом, на основании анализа электронных спектров диффузного отражения модифицированного кремнезема и кристаллических изополихроматов можно сделать вывод, что увеличение количества циклов обработки SiO_2 по схеме: модифицирование – гидролиз – дегидратация приводит к увеличению размеров привитых хромоксидных кластеров. Это согласуется с результатами, полученными нами ранее методом ИК-спектроскопии [3].

ЛИТЕРАТУРА

1. Алесковский В. Б. Стехиометрия и синтез твердых соединений. Л.: Наука, 1976. С. 138.
2. Mehanjiev D., Angelov S., Damyanov D. // Prepar. Cat. 2. Sci. Bases Prep. Heterogeneous. Catal. Proc. 2nd. Int. Symp. Louvain-Ia-Nueve, 1978. Amsterdam e. a., 1979. P. 605.
3. Исаров А. В., Кошишевская Г. А., Плюто Ю. В., Чуйко А. А. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 8. С. 2211.
4. Mc Daniel M. P. // J. Catal. 1982. V. 76. № 1. P. 17.
5. Mc Daniel M. P. // Ibid. 1982. V. 76. № 1. P. 37.
6. Плюто Ю. В., Горлов Ю. И., Чуйко А. А. // Теорет. и эксперим. химия. 1983. Т. 19. № 6. С. 754.
7. Руководство по препаративной неорганической химии/Под ред. Г. Брауэра. М.: Изд-во иностр. лит., 1956. С. 898.
8. Коренман И. М. Количественный микрохимический анализ. М.–Л.: Госхимиздат, 1949. С. 320.
9. Воробьев В. Н., Свенцицкий Е. С., Талипов Г. Ш., Парпиев Н. А. // Адсорбция и адсорбенты. 1980. Вып. 8. С. 28.
10. Кондраченко Н. А., Шерстюк В. П. // Теорет. и эксперим. химия. 1986. Т. 22. № 6. С. 686.

УДК 541.11–145.2:541.135

ТЕРМОДИНАМИКА СМЕШЕНИЯ БИНАРНЫХ ИЗОПИЕСТИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ С ОБЩИМ ИОНОМ

Фролов Ю. Г., Сталюгин В. В.

Предложен способ изучения специфического взаимодействия электролитов в их концентрированных растворах на основе избыточных функций, определенных относительно строгого выполнения предельного закона Здановского для смешения бинарных изоипиестических растворов.

Важнейшим элементом теории изоактивных растворов [1], описывающей свойства концентрированных растворов электролитов, является предельный закон Здановского, утверждающий, что в отсутствие химического взаимодействия между электролитами образование многокомпонентного раствора из бинарных изоипиестических растворов можно описать уравнениями идеального смешения [2]. Иными словами, если неидеальность смешанного раствора отсчитывать от соответствующих ему бинарных изоипиестических, то на языке избыточных функций строгое выполнение предельного закона Здановского связано с условиями $G_m^{E*}=0$, $H_m^{E*}=0$, $S_m^{E*}=0$. Следовательно, их ненулевые значения являются индикатором процессов ассоциации и комплексообразования в изучаемых системах и они по своему физическому содержанию соответствуют функциям взаимовлияния растворенных электролитов.

Величина H_m^{E*} может быть измерена с высокой точностью калориметрически, а G_m^{E*} — вычислена на основе изоипиестического эксперимента. Их совместное рассмотрение позволяет оценить величину S_m^{E*} и тем самым полностью вызвать всю термодинамическую картину смешения, установить характер взаимодействия ионов.

Смешение бинарных изоипиестических растворов соответствует схеме:

$$\left\{ \begin{array}{l} m_1^*, \gamma_1^*, \Phi_1^*, L_1 \\ m_2^*, \gamma_2^*, \Phi_2^*, L_2 \\ a_{W1}^* = a_{W2}^* = a_W^* \end{array} \right\} \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} m = m_1 + m_2 \\ L = L_1 + L_2 \\ \Phi, \gamma_1, \gamma_2, a_W \end{array} \right\},$$

где m_i^* , m_i , γ_i^* , γ_i , Φ_i^* , Φ_i , a_w^* , a_w , L_i , L ($i=1, 2$) — моляльные концентрации, средние ионные коэффициенты активности, осмотические коэффициенты, активности и масса воды [кг] в бинарных растворах (*) и их смеси соответственно.

Используя обычные приемы химической термодинамики, легко вычислить свободную энергию Гиббса для смешения в соответствии со схемой

$$\frac{G^M}{RT} = \frac{L}{0,018} \ln \frac{a_W}{a_W^*} + L \sum_{i=1}^2 \left(\nu_i m_i \ln \frac{m_i \gamma_i}{m_i^* \gamma_i^*} - \nu_i' m_i \ln \frac{\nu_i' m_i}{\nu_1' m_1 + \nu_2' m_2} \right).$$

Для идеального смешения [2]

$$\frac{G_{id}^M}{RT} = L \sum_{i=1}^2 \left(\nu_i m_i \ln \frac{\nu_i m_i}{\nu_1 m_1 + \nu_2 m_2} - \nu_i' m_i \ln \frac{\nu_i' m_i}{\nu_1' m_1 + \nu_2' m_2} \right).$$

Здесь ν_i , ν_i' — полное число ионов и число общих анионов (катионов), образующих-

ся при полной диссоциации одной молекулы i -го электролита. По определению

$$\frac{G_M^{E*}}{RT} = \frac{G^M - G_{id}^M}{RT} = \frac{L}{0,018} \ln \frac{a_W}{a_W^*} + L \sum_{i=1}^2 \nu_i m_i \ln \frac{(\nu_1 m_1 + \nu_2 m_2) \gamma_i}{\nu_1' m_1 + \nu_2' m_2}. \quad (1)$$

В пересчете на моль смеси 1-1-электролитов уравнение (1) можно записать, введя в него осмотические коэффициенты растворов φ и φ_i^* , в форме

$$G_M^{E*}, \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} = 2RT \left(-\varphi + x_1 \varphi_1^* + x_2 \varphi_2^* + \sum_{i=1}^2 x_i \ln \frac{m \gamma_i}{m_i^* \gamma_i^*} \right), \quad (2)$$

где $x_i = m_i / (m_1 + m_2)$ — мольная доля i -го электролита в смеси. Очевидно, что выражения (1) и (2) обращаются в нуль при соблюдении предельного закона Эдвановского [1]

$$a_W^* = a_W; \quad \varphi = x_1 \varphi_1^* + x_2 \varphi_2^*; \\ \gamma_i = \nu_i m_i^* \gamma_i^* / (\nu_1 m_1 + \nu_2 m_2).$$

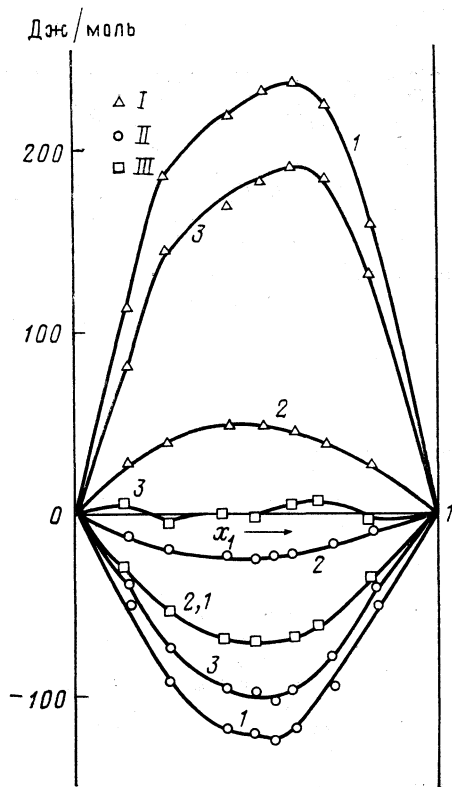
Объектами нашего исследования были смеси бинарных изоэстических ($a_W^* = 0,9040$) растворов хлоридов лития ($m^* = 2,3495$), натрия ($m^* = 2,7245$) и калия ($m^* = 2,9925$).

Вычисления G_M^{E*} проведены по уравнению (2), причем осмотические коэффициенты и коэффициенты активности определены на основе системы полуэмпирических уравнений Питцера [3], параметры которых взяты из работ [4, 5].

Энтальпии смешения измерены на негерметическом жидкостном калориметре переменной температуры с изотермической оболочкой (термометрическая чувствительность схемы $1 \cdot 10^{-4}$ К, а калориметрическая — $0,07$ Дж на мм шкалы записывающего прибора) [6]. Знаки тепловых эффектов отражают характер гидратации катионов в смешиваемых растворах: $H_M^{E*} > 0$ в системах с ионами, одинаково влияющими на структуру воды (Li^+ , Na^+) и $H_M^{E*} < 0$ — в противном случае (шары Li^+ , K^+ и Na^+ , K^+).

Экспериментальные и расчетные избыточные термодинамические функции смешения при 298 К представлены на рисунке. Взаимное положение кривых G^{E*} отражает глубину взаимодействия ионов — величины G_M^{E*} становятся более отрицательными по мере роста различий в свойствах катионов. Подобная закономерность не наблюдается по отношению к другим избыточным функциям, что, по-видимому, связано со спецификой механизма взаимодействия катионов. Если принять за основу правило Герни [7], предсказывающее ассоциацию ионов, одинаково влияющих на структуру воды, то термодинамику смешения растворов LiCl и NaCl будет определять ассоциация катионов Li^+ и Na^+ , а растворов NaCl и KCl , как и LiCl и KCl — ассоциация одноименных катионов в смеси.

В первом случае происходит разрушение гидратных оболочек обоих ионов ($S_M^{E*} > 0$), во втором — ассоциация ионов Na^+ , структурирующих воду, сопровождается эффектом $S_M^{E*}(\text{Na}^+) > 0$, а ионов K^+ , имеющих другой характер гидратации,



Зависимости избыточных функций смешения H_M^{E*} (1), G_M^{E*} (2), $T S_M^{E*}$ (3) от состава тройного раствора при 298 К в системах: 1 — LiCl (1) — NaCl — H_2O ; II — NaCl (1) — KCl — H_2O ; III — LiCl (1) — KCl — H_2O

m	x_1	$-H_M^{E*}$	$-G_M^{E*}$	$-TS_M^{E*}$	m	x_1	$-H_M^{E*}$	$-G_M^{E*}$	$-TS_M^{E*}$
2,950	0,149	50±1	12,1	38	2,839	0,550	124±2	22,5	102
2,917	0,261	92±2	18,8	73	2,824	0,603	115±2	21,2	94
2,874	0,419	117±3	23,1	94	2,796	0,714	94±4	16,5	78
2,852	0,500	120±5	23,2	97	2,765	0,835	48±3	8,4	40

$S_M^{E*}(K^+) < 0$, что в сумме дает $S_M^{E*} < 0$. В последнем случае (смещение растворов LiCl и KCl), по-видимому, эффект $S_M^{E*}(Li^+) > 0$ сравним по абсолютной величине с $S_M^{E*}(K^+) < 0$, что приводит к $S_M^{E*} = 0$.

В заключение приведем в качестве примера избыточные функции [Дж/моль] смещения для системы NaCl(1) – KCl – H₂O при 298 К (таблица).

ЛИТЕРАТУРА

1. Фролов Ю. Г. // Успехи химии. 1981. Т. 50. № 3. С. 429.
2. Вдовенко В. М., Рязанов М. А. // Радиохимия. 1965. Т. 7. № 4. С. 442.
3. Pitzer K. S. // J. Chem. Phys. 1973. V. 77. № 2. P. 268.
4. Pitzer K. S., Mayorga G. // J. Phys. Chem. 1973. V. 77. № 19. P. 2300.
5. Pitzer K. S., Kim J. J. // J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96. № 18. P. 5701.
6. Сталюгин В. В., Фролов Ю. Г. // Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева. Современные проблемы термодинамики растворов. 1985. Вып. 136. С. 141–148.
7. Gurney R. W. Ionic processes in solution. N. Y.: McGraw-Hill, 1953. 276 p.

Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
23.III.1988

УДК 546.3–19'41

О ФАКТОРАХ РАВНОВЕСИЯ В ГИДРИДНЫХ СИСТЕМАХ

Шилов А. Л.

Показано, что ряд особенностей поведения гидридных систем (гистерезис равновесного давления и зависимость его величины от скорости приближения к равновесию, сосуществование трех гидридных фаз в равновесии с газообразным водородом в некотором интервале температуры и давления и т. д.) обусловлен влиянием упругих напряжений в металлической матрице, наряду с температурой, давлением и концентрацией, внешним параметром.

В поведении систем металлы (ИМС) – водород имеется ряд особенностей, связываемых обычно с неравновесными состояниями. Это гистерезис давления в двухфазных (по числу твердых фаз) областях [1, 2], зависимость давления абсорбции и десорбции от скорости и пути приближения к равновесию [3, 4], аномалии давления на изотермах у границ двухфазных областей [5, 6], сосуществование в некотором интервале температур и давлений трех гидридных фаз [7, 8] и др. Вместе с тем данные работ [9, 10], а также полученные автором, позволяют полагать, что эти «аномальные» явления отражают вполне равновесное влияние на поведение гидридных систем упругих напряжений в металлической матрице.

Упругие напряжения неизбежно возникают при образовании зародышей новой фазы, когда исходная и образующаяся фазы имеют различный мольный объем. В процессе развития фазового превращения происходит релаксация упругих напряжений до уровня, определяемого теми или иными прочностными характеристиками материала – в зависимости от механизма релаксации (пластическая деформация, хрупкий распад). При различных величинах остаточных напряжений λ потенциал Гиббса сосуществующих фаз в большей или меньшей степени отклоняется от «идеального» значения (в отсутствие напряжений при той же концентрации водо-

рода в каждой фазе) и соответственно в большей или меньшей степени изменяются термодинамические характеристики фазового перехода. То, что это влияние может быть весьма существенным, следует из данных работы [11], где рассмотрено влияние внутренних и внешних напряжений на предельную растворимость водорода в гидридах циркония.

Влияние напряжений подчас проявляется не только количественно, но и качественно. В ряде систем ИМС – водород установлено образование промежуточных гидридных фаз, существование которых непосредственно обусловлено возникновением напряжений в решетке гидридов. Поэтому обработка, влияющая на величину π , может привести к исчезновению этих фаз. Так, после отжига в вакууме дегидрированного TiFe его взаимодействие с водородом приводит сразу к образованию γ -TiFeH₂, минуя промежуточную β -фазу [9]. В системах λ_1 -TiCr₂ – H₂ [12], HfCr₂ – H₂ [13] и LaNi₅ – H₂ аналогичный эффект производит обработка гидридов воздухом. После такой обработки разложение TiCr₂H_{2,7}, HfCr₂H₃ и LaNi₅H₈ происходит в одну стадию, без образования промежуточных фаз TiCr₂H_{1,0}, HfCr₂H_{2,2} и LaNi₅H_{3,8} соответственно. Скорее всего причиной этого является смена механизма релаксации упругих напряжений (от пластической деформации к хрупкому разрушению) и соответственно изменение уровня остаточных напряжений. В случае LaNi₅ это предположение подтверждается данными работы [14].

Собственно говоря, идея о том, что упругие напряжения являются наряду с температурой и давлением фактором равновесия в гидридных системах не нова. Она была высказана Уббелоде [15] еще в 1937 г. для согласования факта наличия гистерезиса в системе Pd – H₂ с правилом фаз (еще одним независимым параметром состояния Уббелоде считал степень упорядоченности β -фазы). Однако широкого развития среди исследователей, занимающихся металл-водородными системами, эта концепция не получила. Вместе с тем, как будет видно из дальнейшего, она дает возможность рассматривать многие «неидеальные» особенности поведения гидридных систем как равновесные.

Для системы, в которой химические потенциалы компонентов в различных фазах определяются давлением, температурой, упругими напряжениями и концентрацией компонента в данной фазе, правило фаз может быть представлено в виде

$$N = K + 3 - F,$$

где N – число степеней свободы, K – число независимых компонентов, F – число фаз. Тогда для бинарной ($M - H$) или квазибинарной (ИМС – H) систем возможно наличие двухфазных областей (твердая фаза и газообразный H₂), где она обладает тремя степенями свободы; трехфазных областей (две твердые фазы и газ), где она обладает двумя степенями свободы; четырехфазных областей (три твердые фазы и газ), где она обладает одной степенью свободы.

Реально при отсутствии внешних искусственно задаваемых напряжений в двухфазных областях (т. е. с одной твердой фазой) степень свободы, связанная с величиной π , вырождена и система дивариантна. В области же сосуществования двух твердых фаз величина внутренних напряжений ненулевая и имеет противоположный знак для абсорбции и десорбции, что и обуславливает гистерезис равновесного давления. В работах, где в качестве аргумента в пользу неравновесности процессов абсорбции и десорбции указывалось на их необратимость (переход с одной гистерезисной ветви на другую при изменении направления реакции), по-видимому, не учитывалось, что, переходя от абсорбции к десорбции или наоборот, мы тем самым меняем величину и знак напряжений π . А при этом никак нельзя рассчитывать на сохранение прежнего равновесного значения давления при $T = \text{const}$. Эти процессы вполне обратимы в той степени, в которой можно пренебречь диссипацией энергии при пластической деформации и возможным разупорядочением металлической матрицы [1, 2, 16].

При постоянной величине π в области сосуществования двух твердых фаз система является псевдомонвариантной. Изменить же величину π можно, изменяя условия релаксации упругих напряжений, например, меняя скорость приближения к равновесию, задавая различные градиенты давления или температуры. Так, на изотермах будет наблюдаться изменение равновесного давления и зависимости от величины порции сорбируемого водорода (т. е. величины создаваемого градиента давления), как в опытах [3, 4].

Возможно, что влиянием внутренних напряжений обусловлен и наклон плато равновесного давления, наблюдающийся в некоторых системах в области сосуществования двух твердых фаз, особенно на ветви абсорбции [3]. В этом случае следует предположить зависимость величины внутренних напряжений от степени развития фазового превращения. Здесь, конечно, не имеются в виду системы на базе ИМС с широкой областью гомогенности, где наклон (подчас весьма значительный) преимущественно обусловлен концентрационной неоднородностью [17].

Таким образом, широкий круг явлений в реальных гидридных системах может быть рассмотрен в рамках единого подхода, позволяющего применять к ним весь аппарат равновесной термодинамики.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Flanagan T. B., Clewley J. D.* // J. Less-Common Met. 1982. V. 83. P. 127.
2. *Шилов А. Л., Кузнецов Н. Т.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. С. 2764.
3. *Lambert B., Gates S. F.* // Proc. Roy. Soc. A. 1925. V. 108. P. 456.
4. *Park C. N., Flanagan T. B.* // Scr. met. 1984. V. 18. P. 683.
5. *Reilly J. J., Wiswall R. H.* // Inorg. Chem. 1974. V. 13. P. 218.
6. *Sandrock G. D., Murray J. J., Post M. L., Taylor J. B.* // Mat. Res. Bull. 1982. V. 17. P. 887.
7. *Иваницкий П. Г., Майстренко А. Н., Пасечник М. В. и др.* // Физика твердого тела. 1985. Т. 27. С. 3173.
8. *Ono S., Nomura K., Akiba E., Uruno H.* // J. Less-Common Met. 1985. V. 113. P. 113.
9. *Reilly J. J., Johnson J. R., Lynch J. F., Reidinger F.* // Ibid. 1983. V. 89. P. 505.
10. *Nomura K., Uruno H., Ono S. et al.* // Ibid. 1985. V. 107. P. 221.
11. *Puls M. P.* // Acta. metall. 1981. V. 29. P. 1961.
12. *Падурец Л. Н., Соколова Е. И., Кост М. Е.* // Журн. неорган. химии. 1981. Т. 26. С. 1461.
13. *Соколова Е. И., Падурец Л. Н., Шилов А. Л. и др.* // Там же. 1988. Т. 33. С. 275.
14. *Uchida H., Uchida H., Huang Y. C.* // J. Less-Common Met. 1984. V. 101. P. 459.
15. *Ubbelohde A. R.* // Proc. Roy. Soc. A. 1937. V. 159. P. 295.
16. *Гольцов А. А.* // Взаимодействие водорода с металлами. М.: Наука, 1987. С. 264–292.
17. *Шилов А. Л., Ефременко Н. Е.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. С. 3024.

Академия наук СССР
Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Москва

Поступила в редакцию
11.1.1988

УДК 546.3–19'11

ТЕПЛОТЫ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ПОРЯДОК — БЕСПОРЯДОК В ГИДРИДНЫХ СИСТЕМАХ

*Шилов А. Л., Падурец Л. Н., Соколова Е. И., Кост М. Е.,
Кузнецов Н. Т.*

Показана применимость определения теплот фазовых превращений методом комплексного термического анализа с внутренним стандартом для гидридов переходных металлов и интерметаллических соединений. Для ряда гидридов определены термодинамические характеристики переходов, связанных с упорядочением атомов водорода на подрешетке междоузлий.

Термодинамические характеристики фазовых переходов в гидридных системах обычно определяются методом реакционной калориметрии, либо рассчитываются из изотерм диссоциации или температур разложения гидридов [1]. В то же время во многих системах металл (интерметаллическое соединение) — водород наблюдаются превращения, связанные с упорядочением атомов водорода по позициям внедрения и не сопровождающиеся изменением содержания водорода в образце. К исследованию таких превращений вышеперечисленные методы неприменимы. Единичные измерения теплот фазовых переходов порядок — беспорядок в гидридах (Mg_2NiH_4 и $ZrV_2D_{3\delta}$) выполнены методом ДСК [2–4]. В настоящей работе рассмотрена возможность определения теплот фазовых превращений в гидридных системах методом комплексного термического анализа (КТА) с внутренним стандартом, т. е. путем сравнения площадей термических эффектов на кривых КТА для исследуемого перехода и превращения с известной теплотой. Безусловно, оптимальным является случай, ког-

да сравниваются превращения в одном и том же веществе. Например, теплота перехода $\delta-\alpha'$ в HfV_2D_4 может быть определена путем сравнения площади соответствующего пика при 305 К с площадью пика при 600 К, отвечающему разложению гидрида.

Для выполнения расчета достаточно определить количество водорода, выделившегося при 600 К, и энтальпию разложения, что можно сделать указанными выше методами. Встречаются, однако, ситуации, когда площади эффектов несоизмеримы (что приводит к большой ошибке), либо в температурном диапазоне опыта нет эффектов превращения, которые могли бы использоваться в качестве внутреннего стандарта. В этом случае можно добавить к исследуемому веществу близкое к нему по теплопроводности соединение, претерпевающее фазовое превращение с известным тепловым эффектом в требуемом температурном интервале. В нашем случае логично использовать гидриды с известной теплотой разложения. Мы использовали в качестве внутреннего стандарта гидрид $\text{ScFe}_2\text{H}_{1,7}$. Теплота разложения последнего ($35,15 \pm 0,35$ кДж/моль H_2) была определена $P-T-C$ -методом [5]. КТА производился с помощью пирометра НТР-73 со скоростью нагрева 5 К/мин. Ограничение площадей термических эффектов и их приведение к единой температуре осуществляли по методу Берга [6]:

$$S_i^* = S_i [1 + 0,00058 (T_i - T_{\text{ст}})],$$

где S_i — измеренная площадь эффекта i -того превращения; S_i^* — исправленная площадь эффекта; T_i и $T_{\text{ст}}$ — соответственно температуры исследуемого превращения и превращения внутреннего стандарта.

На первом этапе работы была проверена корректность данного способа путем сравнения значений теплот фазовых переходов в системе Nb — H, полученных различными методами (табл. 1). Как видно, данные согласуются в пределах точности определения. В табл. 2 представлены результаты определения ΔH для переходов порядок — беспорядок в некоторых из исследованных нами гидридов. Термические эффекты, соответствующие этим переходам, обратимы, и их температура не зависит от того, проводилась ли стабилизирующая обработка гидридов воздухом. Эту температуру можно считать равновесной и, поскольку содержание водорода в гидридах при рассматриваемых переходах не меняется, энтропия перехода может быть рассчитана по формуле $\Delta S = \Delta H \cdot T^{-1}$.

Таблица 1

Теплоты некоторых переходов в системе Nb — H₂, кДж/моль H₂

Переход	ΔH	Переход	ΔH	Метод определения
$\alpha' \rightarrow \alpha$	$85,4 \pm 4,3$	$\delta \rightarrow \alpha'$	$63,9 \pm 3,2$	из температуры десорбции по способу [7]
$(\text{NbH}_{0,83} \rightarrow \text{NbH}_{0,07} + 0,38\text{H}_2)$	$84,0 \pm 5,3$ $85,6$	$(\text{NbH}_{1,75} \rightarrow \text{NbH}_{0,83} + 0,46\text{H}_2)$	$62,0 \pm 6,3$	КТА с внутренним стандартом из изотерм диссоциации [8]

Таблица 2

Характеристики фазовых переходов порядок — беспорядок

Гидрид	Переход	T, К	ΔH , кДж/ат·Н	ΔS , Дж/(ат·Н)·К
$\text{NbH}_{0,86}$	β (ОЦР) \rightarrow α' (ОЦК)	371	$14,0 \pm 0,5$	$37,7 \pm 1,6$
HfV_2H_4	δ (ГЦТ) \rightarrow α' (ГЦК)	305	$4,80 \pm 0,50$	$15,7 \pm 1,7$
HfV_2D_4	δ (ГЦТ) \rightarrow α' (ГЦК)	299	$4,75 \pm 0,50$	$15,9 \pm 1,8$
$\text{ZrCr}_2\text{D}_{3,9}$	δ (монокл.) \rightarrow α' (ГЦК)	350	$2,5 \pm 0,5$	$10,0 \pm 2,1$
$\text{ZrV}_2\text{D}_{4,0}$	δ (ГЦТ) \rightarrow α'' (ГЦК)	310	$0,46 \pm 0,05$	$1,48 \pm 0,17$
$\text{Mg}_2\text{NiH}_{3,9}$	β (монокл.) \rightarrow γ (ГЦК)	510	$2,52 \pm 0,21$	$4,94 \pm 0,41$
			$1,68 \pm 0,10$ [2]	
			$2,08 \pm 0,02$ [3]	
$\text{LaNi}_5\text{H}_{6,3}$	ε (?) \rightarrow γ' (?)	146	$0,20 \pm 0,06$	$1,39 \pm 0,42$
	γ' (?) \rightarrow γ (гекс)	213	$0,61 \pm 0,13$	$2,86 \pm 0,62$

Изменение энтропии при переходах порядок – беспорядок в основном обусловлено конфигурационным вкладом. Расчет $\Delta S_{\text{конф}}$, основанный на структурных данных [9, 10], в предположении полной разупорядоченности водородной подрешетки высокотемпературных фаз дает для гидридов на основе фаз Лавеса величины, значительно превышающие ΔS перехода. Это соответствует данным о корреляции в расположении водородных атомов в твердых растворах типа решеточной жидкости, обусловленной блокированием атомами Н соседних междоузлий в радиусе 2,1–2,4 Å [10, 11]. Так, для HfV_2D_x равенство рассчитанных ($\Delta S_{\text{конф}}$) и экспериментальных значений (ΔS) достигается лишь при введении в формулу для расчета $\Delta S_{\text{конф}}$ коэффициента блокирования $\beta = 2,8$:

$$S_{\text{конф}} = R \ln \frac{c}{1 - (\beta + 1)c},$$

где c – степень заполнения пустот данного вида. Это дает для предельного содержания водорода в неупорядоченных твердых растворах на основе фаз Лавеса величину 5,45 ат. Н/моль, что согласуется с расчетом, выполненным на основании значения радиуса блокирования, и с экспериментальными данными [10].

ЛИТЕРАТУРА

1. Шилов А. Л., Падурец Л. Н., Кост М. Е. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. С. 1857.
2. Gavra Z., Mintz M. H., Kimmel G., Hadari Z. // Inorg. Chem. 1979. V. 18. P. 3595.
3. Post M. L., Murray J. J. // J. Less-Common Met. 1987. V. 134. P. 15.
4. Didisheim J. J., Ivon K., Fischer P., Tissot P. // Solid State Comm. 1981. V. 38. P. 637.
5. Шилов А. Л., Кост М. Е. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. С. 1269.
6. Берг Л. Г. Введение в термографию. М.: Изд-во АН СССР, 1961. С. 229.
7. Шилов А. Л., Падурец Л. Н., Кост М. Е. // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. С. 555.
8. Velekis E., Edwards R. // J. Phys. Chem. 1969. V. 73. P. 683.
9. Иродова А. В. Исследование структуры и фазовых превращений гидридов некоторых интерметаллических соединений: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ИАЭ, 1981. 20 с.
10. Somenkov V. A., Irodova A. V. // J. Less-Common Met. 1984. V. 101. P. 481.
11. Somenkov V. A., Shil'stein S. Sh. // Z. Phys. Chem. N. F. 1979. B. 117. S. 125.

Академия наук СССР
Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Москва

Поступила в редакцию
14.IV.1988

УДК 669.265:537.314

О КИНЕТИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ ПРОЦЕССА РЕЛАКСАЦИИ СТРУКТУРЫ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО МЕТАЛЛИЧЕСКОГО РАСПЛАВА

Колотухин Э. В., Тягунов Г. В., Николаев Б. В., Баум Б. А.

Установлено, что электросопротивление расплавленных многокомпонентных никель-хромистых образцов с течением времени возрастает, причем чем выше температура расплава, тем быстрее зависимость $\rho(t)$ выходит на насыщение. Процесс роста электросопротивления объяснен трансформацией структуры от неравновесной, сохранившей черты координации атомов в исходных кристаллических фазах, к равновесной. Показано, что, согласно высоким значениям энергии активации указанного процесса, его лимитирующей стадией является разрыв прочных металлических связей, т. е. процесс релаксации структуры расплава протекает в кинетическом режиме.

Ранее в работе [1] при исследовании жидкого никель-хромового сплава типа нимоник на политерме удельного электросопротивления $\rho(t)$ были обнаружены два температурных интервала (1525–1625° С и 1780–1830° С), в которых наблюдается

аномальное поведение величины ρ . Основываясь на квазихимической модели микро-неоднородного строения расплавов [2], авторы предположили, что причиной отклонения полтерм электросопротивления от монотонных классических зависимостей является интенсивное разрушение микрогруппировок, соответствующих строению фаз и соединений твердого металла. Распад таких неравновесных атомных ассоциаций способствует переходу жидкого металла в состояние равновесия.

Данная работа посвящена изучению особенностей подобных переходов.

Методика проведения экспериментов заключалась в следующем. Образцы сплава типа нимоник в тигле из BeO помещали в рабочую камеру. После эвакуации воздуха до остаточного давления 0,01–0,001 Па она заполнялась гелием высокой чистоты. Затем образцы в течение 10 мин расплавляли и при дискретном нагреве выполняли измерения электросопротивления. Продолжительность выдержки расплава при каждой заданной температуре, включая время измерений, составляла 5–7 мин.

На рис. 1 приведены полтермы электросопротивления при нагреве образца до различных температур. Если максимальная температура расплава не превышает 1500°С, то кривые нагрева и последующего охлаждения совпадают. После достижения 1560°С наблюдается ветвление полтерм. При $t \geq 1625^\circ\text{C}$ расхождение полтерм ρ оказывается максимальным и постоянным. При повторном нагреве охлажденного без кристаллизации образца значения электросопротивления соответствуют кривой охлаждения первого цикла. Все это свидетельствует о том, что после расплавления образец находится в неравновесном состоянии. При температурах выше 1625°С расплав приходит в равновесное или метастабильное состояние, устойчивое в широком интервале температур.

В неравновесной системе при отсутствии внешних воздействий возникает явление релаксации, т. е. самопроизвольный процесс перехода к равновесию. Для исследования этого процесса была осуществлена серия дополнительных экспериментов. Образцы расплавлялись, устанавливалась определенная температура рабочей зоны и выполнялись измерения ρ до получения стабильных значений (рис. 2).

Отметим, что согласно расчетам, промежутки времени, необходимый для установления стационарного теплового поля в образце, не превышает 10 с. Однако, как следует из графиков рис. 2, время достижения стабильных значений ρ , т. е. время релаксации τ_r , оказывается значительно большим: оно уменьшается с ростом температуры от 160 мин при 1440°С до 12 мин при 1540°С. Наиболее интенсивно процесс релаксации протекает при температурах, превышающих 1490°С (рис. 3, а). Проведенные опыты свидетельствуют о том, что значения τ_r определяются внутренними процессами в образце. Скорость их $v = \Delta\rho/\Delta t$ существенно зависит от температуры. Поскольку удельное электросопротивление отражает состояние атомной и электронной структуры образца, то, очевидно, наблюдаемые изменения ρ характеризуют скорость процессов изменения этих структур на пути к состоянию равновесия.

Энергия активации суммарного процесса $E_a = R(\ln v_1 - \ln v_2)/(1/T_2 - 1/T_1)$ составляет $(340 \pm 40) \cdot 10^3$ Дж/моль (см. рис. 3, б). Эта величина значительно превышает энергию активации полиморфных превращений и диффузионных перемещений атомов. Она соизмерима лишь с энергией разрыва наиболее прочных межатомных связей, например, металл – кислород, Ni – (Al, Ti) и т. п. На этом основании можно полагать, что лимитирующей стадией процесса релаксации структуры расплава, изучаемого в данном случае с помощью измерений электросопротивления, является разрушение прочных межатомных связей, по-видимому, унаследованных жидким металлом от исходных кристаллических фаз.

Далее исследовали высокотемпературную, при 1780–1830°С, аномалию полтермы ρ . Трехчасовая выдержка расплава при температурах ниже 1625°С не приводит к ее устранению (рис. 4, а). Если расплав нагревался выше 1830°С, то при повторном расплавлении образца полтерма электросопротивления при $t > 1625^\circ\text{C}$ имеет линейный характер с небольшим отрицательным коэффициентом $^1 \partial\rho/\partial t$ (рис. 4, б). По-видимому, при этом завершается процесс разрушения оставшихся в жидком металле частиц тугоплавких включений. Для подтверждения этого предположения требуются дальнейшие исследования.

Анализ химического состава по основным легирующим элементам (Cr, Mo, Co, W, Al, Ti, V, C и др.) образцов, подвергнутых нагреву до 1850°С, показал, что его изменения укладываются в точность использованных химического и спектрального методов анализа. Изучение содержания примесей выявило следующее. Содержание кислорода и водорода остается в пределах точности анализа неизменным: 0,002 и

¹ Абсолютные значения электросопротивления при повторном цикле измерений оказываются примерно на 4% больше, чем в первом. При этом снижается верхняя граница низкотемпературной аномалии.

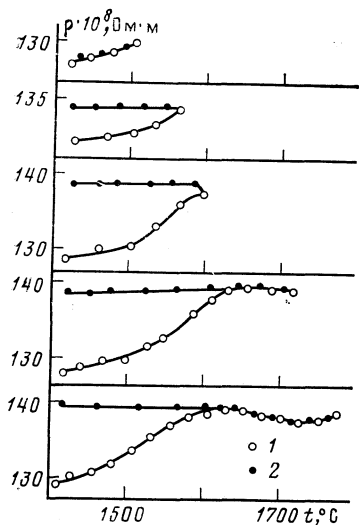


Рис. 1

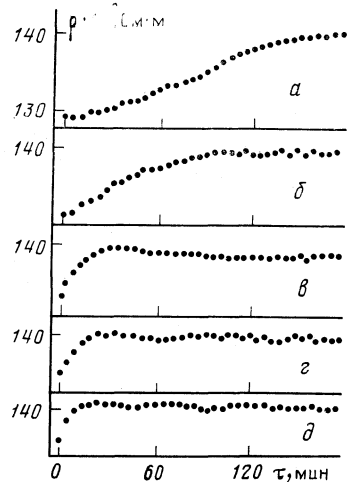


Рис. 2

Рис. 1. Вид политерм удельного электросопротивления ρ расплава в зависимости от максимальной температуры t его нагрева: 1 — результаты измерений в ходе нагрева, 2 — в ходе последующего охлаждения

Рис. 2. Зависимости электросопротивления ρ от времени τ выдержки расплава при постоянной температуре: а — 1440, б — 1465, в — 1490, г — 1515, д — 1540 °С

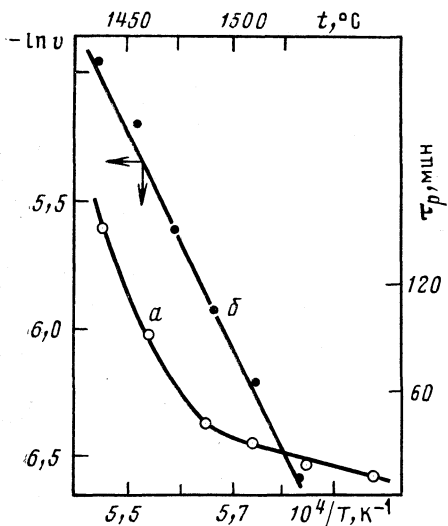


Рис. 3

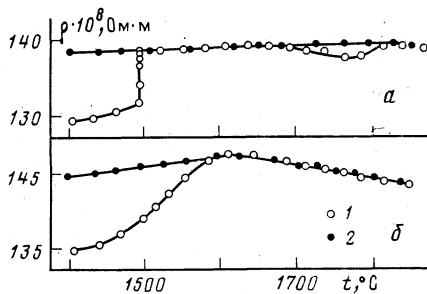


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость времени релаксации τ , от температуры образца (а) и влияние температуры T на скорость $v = \Delta\rho/\Delta t$ процесса релаксации структуры расплава (б)

Рис. 4. Политерма электросопротивления сплава типа нимоник при нагреве (1) и охлаждении (2) после трехчасовой выдержки жидкого металла при 1490 °С (а) и при повторном нагреве после кристаллизации (б)

0,0001 масс.% соответственно. Концентрация азота уменьшается на порядок и равна 0,0001%. Однако азот удаляется только при нагреве металла выше 1800–1830° С. При нагреве расплава ниже этих температур многочасовая выдержка не влияет на его содержание.

ЛИТЕРАТУРА

1. Колотухин Э. В., Тягунов Г. В., Ларионов В. Н. и др. // Расплавы. 1987. № 6. С. 114.
2. Баум Б. А. Там же. 1988. № 2. С. 18.

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова
Свердловск

Поступила в редакцию
31.V.1988

УДК 541.8

О ВЗАИМОСВЯЗИ ПЛОТНОСТИ И СЖИМАЕМОСТИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Любимов С. Л.

Предложен метод, позволяющий из концентрационной зависимости плотности водных растворов электролитов определять параметры подхода, основанного на правиле Таммана – Гибсона. Показано, что располагая только плотностью раствора при атмосферном давлении, можно рассчитать барическую зависимость плотности и сжимаемости.

В работах [1–4] показано, что подход, основанный на использовании гипотезы Таммана в формулировке Гибсона [1, 5] (модель Таммана – Тэйта – Гибсона [2]) можно применять для анализа различных физико-химических свойств водных растворов электролитов. Достаточно близкий подход, основанный на правиле Таммана – Гибсона [6, 7], позволяет выполнять точный расчет барической зависимости объемных свойств растворов. Например, сжимаемость раствора можно рассчитать, если известно уравнение состояния воды, удельный объем раствора v при атмосферном давлении и величина мольного объема электролита в растворе V_{2is} [6, 8]. Плотность растворов при атмосферном давлении достаточно хорошо изучена, но для получения значений V_{2is} необходима определенная исходная информация о сжимаемости растворов, которая нередко отсутствует. Поэтому представляют интерес методы, позволяющие рассчитывать значения V_{2is} без использования данных о сжимаемости.

Каждый мольный объем электролита в растворе определяется следующим уравнением [1]:

$$\Phi_v = M(v - x_1 v_1) / x_2,$$

где M – мольная масса электролита, x_1 и x_2 – соответственно массовая доля воды и электролита в растворе, v_1 – удельный объем воды. Поскольку в соответствии с подходом [6, 7]

$$v^{\circ} = v_1^{Pe} x_1 + v_{2is} x_2,$$

где P_e – эффективное давление, v_{2is} – удельный объем электролита в растворе, а верхний индекс обозначает величину избыточного давления, получим

$$\Phi_v^{\circ} = V_{2is} - M(v_1^{\circ} - v_1^{Pe}) x_1 / x_2.$$

Так как концентрационной зависимостью величины V_{2is} , как правило, можно пренебречь [1, 6], в пределе, при массовой доле растворителя, стремящейся к нулю,

$$\lim_{x_1 \rightarrow 0} \Phi_v = V_{2is}.$$

Для такой экстраполяции можно использовать эмпирическое уравнение Мэссона, имеющее широкий концентрационный диапазон применимости

$$\Phi_v = \Phi_{v,0} + S_v c^{1/2},$$

где $\Phi_{v,0}$ и S_v – параметры уравнения, а c – молярная концентрация электролита [1].

Линейная экстраполяция кажущихся молярных объемов электролитов по уравнению Мэссона с нахождением предела при $x_1=0$ описана в работе [9] с использованием так называемого критического объема разрушения кристаллов. Если использовать подход, основанный на правиле Таммана – Гибсона, то концентрацию электролита, соответствующую условию $x_1=0$ ($x_2=1$) следует определить как молярную концентрацию соли в объеме V_{2is} . Поскольку $c=10^3 x_2 (v^\circ M)^{-1}$, а при $x_2=1$ величина $v=v_{2is}$, то $c_{\text{макс}} = \lim_{x_1 \rightarrow 0} c = 10^3 (V_{2is})^{-1}$. Тогда уравнение Мэссона мож-

но записать в виде

$$\lim_{\substack{x_1 \rightarrow 0 \\ (c \rightarrow c_{\text{макс}})}} \Phi_v = \Phi_{v,0} + S_v \cdot 10^{3/2} \cdot (V_{2is})^{-1/2} = V_{2is}$$

Если ввести обозначение $y = (V_{2is})^{1/2}$, получим приведенное кубическое уравнение

$$y^3 - \Phi_{v,0} y - 10^{3/2} S_v = 0. \quad (1)$$

При использовании значений $\Phi_{v,0}$ и S_v для 298,15 К из работы [1] уравнение (1) было решено относительно y , а полученные значения V_{2is} приведены в табл. 1. Для сравнения там же представлены молярные объемы электролитов в растворах, рассчитанные из данных по сжимаемости различными способами [6, 8]. Из табл. 1 следует, что предложенный метод расчета дает хорошие результаты, особенно если учесть, что погрешность определения величин V_{2is} независимыми методами составляет в среднем $\pm 1,5$ см³/моль, а также сложность весьма далекой экстраполяции в область физически не реализующихся концентраций. В качестве иллюстрации использования предложенного метода для определения барической зависимости плотности и сжимаемости растворов, такой расчет был выполнен для водного раствора хлорида натрия способом, описанным в работе [7]. Результаты расчета и их отклонения от литературных данных представлены в табл. 2.

Таким образом, использование правила Таммана – Гибсона позволяет найти

Таблица 1

Сравнение молярных объемов электролитов в растворе (V_{2is} , см³/моль), полученных по уравнению (1), с литературными данными [6, 8]

Электролит	[8]	(1)	[6]	Электролит	[8]	(1)	[6]
LiCl	27,0	26,2	26,8	CsBr	54,0	54,3	52,7
NaCl	32,2	29,0	30,6	Na ₂ SO ₄	60,3	60,8	59,4
NaI	43,3	41,7	42,8	Na ₂ CO ₃	44,6	46,0	45,5
KCl	40,6	38,4	38,3	K ₂ CrO ₄	—	78,8	78,4
KBr	44,3	43,1	42,8	CaCl ₂	48,2	46,1	45,9

Таблица 2

Расчетные значения удельных объемов ($v \cdot 10^3$, м³/кг) и коэффициентов изотермической сжимаемости ($\beta \cdot 10^4$, МПа⁻¹) растворов NaCl в воде при 298,15 К, а также их отклонения ($\Delta v \cdot 10^{-7}$, м³/кг и $\Delta \beta \cdot 10^6$, МПа⁻¹) от литературных данных [10]

$x_2 \cdot 10^2$	v	$-\Delta v$	β	$\Delta \beta$	v	$-\Delta v$	β	$\Delta \beta$
	40 МПа				100 МПа			
1,4400	0,9763	1	4,01	2	0,9547	1	3,49	0
2,8392	0,9671	2	3,92	3	0,9462	2	3,41	-1
5,5216	0,9499	3	3,84	4	0,9301	4	3,28	0
10,465	0,9191	4	3,47	8	0,9014	7	3,04	2
14,917	0,8922	5	3,23	9	0,8762	9	2,83	4
22,614	0,8473	4	2,82	9	0,8339	8	2,48	7

количественную взаимосвязь между плотностью и сжимаемостью водных растворов электролитов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Харнед Г. С., Оуэн Б. Б. Физическая химия растворов электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1952. С. 259.
2. Leyendekkers J. V. // Aust. J. Chem. 1981. V. 34. № 12. P. 1785.
3. Leyendekkers J. V. // J. Solut. Chem. 1979. V. 8. № 12. P. 853.
4. Любимов С. Л. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 12. С. 2961.
5. Gibson R. E. // J. Amer. Chem. Soc. 1934. V. 56. № 1. P. 4.
6. Любимов С. Л. Развитие методов расчета барической зависимости термодинамических свойств водных растворов электролитов и их экспериментальная проверка: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1985. 24 с.
7. Любимов С. Л. Деп. в ВИНТИ 27.09.1983, № 5345-83 Деп. 31 с.
8. Любимов С. Л. Деп. в ВИНТИ 4.07.1984, № 4671-84 Деп. 17 с.
9. Scott A. F. // J. Phys. Chem. 1931. V. 35. P. 3379.
10. Rogers P. S., Pitzek K. S. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1982. V. 11. № 1. P. 15.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Химический факультет

Поступила в редакцию
30.XII.1987

УДК 669.794

ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ $\text{Fe}_{0,75}\text{Y}_{0,25}$, $\text{Co}_{0,75}\text{Y}_{0,25}$, $\text{Ni}_{0,5}\text{Y}_{0,5}$ и $\text{Cu}_{0,5}\text{Y}_{0,5}$

Сидоров О. Ю., Валишев М. Г., Ермаков А. Ф., Есин Ю. О.,
Гельд П. В.

Калориметрическим методом изучены энтальпии образования интерметаллических соединений $\text{Fe}_{0,75}\text{Y}_{0,25}$, $\text{Co}_{0,75}\text{Y}_{0,25}$, $\text{Ni}_{0,5}\text{Y}_{0,5}$ и $\text{Cu}_{0,5}\text{Y}_{0,5}$. Полученные данные сопоставлены с результатами расчетов в рамках модели Миедемы.

Потребность народного хозяйства в новых металлических материалах ставит перед исследователями задачу прогнозирования физических и физико-химических свойств металлических сплавов с заранее заданными служебными характеристиками [1]. Для этого необходимы наиболее точные экспериментальные данные, а также сведения о надежности описания термодинамических свойств сплавов (в частности, энтальпий образования) в рамках современных теоретических моделей. Среди многообразия неорганических бинарных соединений взаимные сплавы переходных металлов образуют группу металлических систем, обладающих практически весьма важными технологическими свойствами [2].

В данной работе приведены результаты измерений энтальпий образования интерметаллидов иттрия ($\text{Fe}_{0,75}\text{Y}_{0,25}$, $\text{Co}_{0,75}\text{Y}_{0,25}$, $\text{Ni}_{0,5}\text{Y}_{0,5}$ и $\text{Cu}_{0,5}\text{Y}_{0,5}$) при 298 К с использованием высокотемпературной калориметрии смешения [3, 4], которая имеет ряд преимуществ по сравнению с прямой реакционной калориметрией, и методом ЭДС [4, 5]. Исследования проводились в высокотемпературном изопериметрическом калориметре, устройство которого описано в работе [6], в атмосфере спектрально чистого гелия (избыточное давление 0,5 ат) с применением корундовых огнеупоров. Исходными реагентами при этом служили: итрий марки «ИТМ-1» (>99,8% Y), армо-железо (>99,85% Fe), кобальт марки К-2 (99,8% Co), электролитические никель (99,98% Ni) и медь (99,98% Cu).

Приготовление интерметаллических соединений осуществлялось в индукционной печи в атмосфере спектрально чистого аргона при давлении 0,5 ат. Полученные при этом слитки для гомогенизации и стабилизации отжигали в течение 5 ч при 773 К. Аттестация образцов, проводившаяся на установке ДРОН-3, показала, что их структурные характеристики находятся в хорошем согласии с литературными [7, 8]. При проведении исследований (1873 К) в качестве растворителя ис-

пользовался жидкий никель, который удовлетворяет требованиям, сформулированным в работах [3, 4].

Методика проведения экспериментов, определение величин энтальпий образования интерметаллидов (ΔH_f) и оценка погрешностей в их определении осуществлены в соответствии с рекомендациями [3, 4, 9].

Как известно [10], термодинамические свойства широкого круга бинарных сплавов удается достаточно успешно прогнозировать в рамках феноменологического метода Миедемы [11]. Для проверки этого обстоятельства применительно к изученным интерметаллидам были выполнены соответствующие расчеты с использованием параметров для чистых металлов из работы [11].

Установленные экспериментально значения ΔH_f указанных соединений и их доверительные интервалы, в предположении нормального закона распределения погрешностей экспериментальных данных при уровне значимости 0,05 (I – калориметрический метод, II – ЭДС [8]), а также рассчитанные (III) в рамках модели Миедемы [11], кДж/моль, приведены ниже:

Сплав Метод	Fe _{0,75} Y _{0,25}		Co _{0,75} Y _{0,25}		Ni _{0,5} Y _{0,5}			Cu _{0,5} Y _{0,5}	
	I	III	I	III	I	II	III	I	III
$-\Delta H_f$	9±2	1	20±3	18	37±3	35,4±2	31	24±2	29

Из приведенных данных следует, что модель Миедемы правильно оценивает знак ΔH_f , и, кроме того, для интерметаллидов иттрия с Co, Ni и Cu наблюдается количественное согласие с экспериментально установленной величиной, чего не достигается в случае сплава Fe_{0,75}Y_{0,25}. Это, по-видимому, указывает на предсказательную ограниченность феноменологической модели Миедемы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Савицкий Е. М., Грибуля В. Б. Прогнозирование неорганических соединений с помощью ЭВМ. М.: Наука, 1977. 236 с.
2. Григорович В. К. Жаропрочность и диаграммы состояния. М.: Metallургия, 1969. 324 с.
3. Toror L., Kleppa O. J. // Z. Metallk. 1986. В. 77. Н. 10. S. 633.
4. Toror L., Kleppa O. J. // Met. Trans. 1986. V. A17. № 7. P. 1217.
5. Кубашевский А., Ольков С. В. Metallургическая термохимия. М.: Metallургия, 1982. 392 с.
6. Горбунов Ю. В., Есин Ю. О. // Физические свойства металлов и сплавов. Свердловск: Изд-во УПИ, 1974. № 231. С. 123–126.
7. Эллиот Р. П. Структура двойных сплавов. М.: Metallургия, 1970. 456 с.
8. Subramanian P. R., Smith J. F. // Met. Trans. 1985. V. B16. № 1–4. P. 577.
9. Рабинович С. Г. Погрешности измерений. Л.: Энергия, 1978. 262 с.
10. Могучнов Б. М., Томилин И. А., Шварцман Л. А. Термодинамика сплавов железа. М.: Metallургия, 1984. 208 с.
11. Miedema A. R., Boom R., de Boer F. R. // J. Less-Common Met. 1975. V. 41. № 2. P. 283.

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова
Свердловск

Поступила в редакцию
26.VI.1988

К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ЧИСЛА СТАЦИОНАРНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ДЛЯ НАХОЖДЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ КИНЕТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

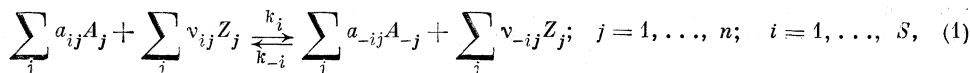
Кольцов Н. И., Алексеев Б. В.

В общем виде получены соотношения для установления числа стационарных экспериментов, необходимых при определении параметров кинетических моделей каталитических реакций.

Известно, что для каталитических реакций, кинетические уравнения которых в явной форме выражают зависимость скорости от условий проведения, минимальное число экспериментов, необходимых для определения параметров уравнений, совпадает с числом этих параметров (констант скоростей стадий и их алгебраических комбинаций). Как правило, такие кинетические уравнения свойственны для реакций, протекающих по несложным стадийным схемам, например, состоящим из линейных по промежуточным веществам стадий [1]. Однако механизмы большинства реакций нелинейны, что зачастую не позволяет выписать явно их стационарные кинетические уравнения. В этом случае к числу неизвестных параметров добавляются также концентрации промежуточных веществ, образующихся в ходе реакции на поверхности катализатора.

В связи с этим возникает задача оценки числа стационарных экспериментов, необходимых для нахождения всех возможных неизвестных параметров таких реакций. Для решения этой задачи необходимо знать число констант скоростей стадий, которые могут быть раздельно выделены. Однако до настоящего времени отсутствует метод, позволяющий в общем виде решить эту проблему [2]. Как правило, для каждой конкретной реакции вопрос об идентифицируемости констант скоростей стадий решается отдельно. Поэтому ограничимся анализом поставленной задачи для каталитических реакций, все константы скоростей стадий которых раздельно определимы.

Рассмотрим в общем виде каталитическую реакцию, протекающую в безградиентном реакторе при постоянной температуре через стадии



где Z_j — промежуточные вещества на поверхности катализатора, включая свободные центры (обозначено через R число независимых промежуточных веществ, которое меньше количества всех промежуточных веществ на число законов сохранения; например, в случае однородной поверхности катализатора $R=n-1$); $A_{\pm j}$ — основные вещества; $a_{\pm ij}$, $v_{\pm ij}$ — стехиометрические коэффициенты; k_i и k_{-i} — константы скорости стадии в прямом и обратном направлениях. Допустим, что реакция вида (1) имеет S -стадий, из которых S_1 и S_2 соответственно количество обратимых и независимых необратимых стадий ($S_2 \leq S - S_1$).

Будем считать необратимые стадии независимыми, если ранг матрицы, составленной из стехиометрических коэффициентов этих стадий в прямом направлении, максимален. Например, стадии $Z_1 + Z_2 \rightarrow 2Z_3$, $Z_1 \rightarrow Z_4$, $Z_2 \rightarrow Z_5$ являются зависимыми ($S_2=2$). Предположим, что реакция в одних и тех же условиях допускает N устойчивых стационарных состояний. Данные об этих состояниях получены при одной и той же температуре в M экспериментах, характеризующихся различными значениями парциальных давлений компонентов. Кроме того, будем считать, что в этих состояниях известны величины скоростей стадий реакции (последние могут быть определены через скорости реакции по отдельным стехиометрическим маршрутам [4] и скорости накопления продуктов реакции [3]).

Наша задача состоит в нахождении констант скоростей стадий и концентраций промежуточных веществ по данным M экспериментов. Эта задача сводится к решению системы нелинейных уравнений, вытекающих из условий стационарности. Число независимых параметров, подлежащих определению при решении этой системы уравнений, равно $S + S_1 + MR$, поскольку имеется S констант скоростей стадий в прямом и S_1 — в обратном направлениях. Кроме того, неизвестными являются R концентраций промежуточных веществ в каждом из N устойчивых стационарных состояний в M экспериментах. Подсчет числа независимых уравнений в рассмат-

риваемой системе производится раздельно для необратимых и обратимых стадий. Запишем уравнение, описывающее стационарную скорость i -ой необратимой стадии

$$r_i = k_i^{-1} \prod_j p_{A_j}^{a_{ij}} x_j^{v_{ij}}, \quad (2)$$

где p_{A_j} — парциальное давление вещества A_j , x_j — концентрация j -го промежуточного вещества Z_j на единице поверхности катализатора. В рассматриваемых условиях каждая стадия характеризуется NM уравнениями вида (2), записанными в каждом из N состояний для M экспериментов. Следовательно, всего уравнений вида (2) будет $NM(S-S_1)$, так как имеется $S-S_1$ необратимых стадий. Однако не все эти уравнения являются независимыми.

Действительно, разрешение уравнения (2) относительно переменной k_i приводит к равенству

$$k_i^{-1} = r_i^{-1} \prod_j p_{A_j}^{a_{ij}} x_j^{v_{ij}}, \quad (3)$$

где правая часть численно одинакова в NM случаях. Причем для фиксированного стационарного состояния в одном эксперименте $S-S_1$ уравнений вида (3) могут быть использованы для определения переменной k_i одной стадии ($i=1, \dots, S-S_1$). Другие $(M-1)(S-S_1)$ уравнений связывают между собой правые части соотношения (3), полученные в разных M экспериментах того же стационарного состояния (например, первого). Сравнение правых частей равенства (3) для различных стационарных состояний (отмеченных верхними индексами 1 и t) в условиях одного эксперимента приводит к равенству вида

$$\sum_j v_{ij} \ln \frac{x_j^{(t)}}{x_j^{(1)}} = \ln \frac{r_i^{(t)}}{r_i^{(1)}}, \quad t=2, \dots, N. \quad (4)$$

Как следует из принятых ранее обозначений, матрица стехиометрических коэффициентов системы уравнений вида (4) имеет ранг S_2 , который может быть меньше числа всех необратимых $S-S_1$ стадий. Таким образом, число уравнений, соответствующих независимым необратимым стадиям, равно

$$S-S_1 + (M-1)(S-S_1) + (N-1)S_2M = M(S-S_1-S_2+NS_2).$$

Скорость обратимой i -ой стадии имеет вид

$$r_i = k_i \prod_j p_{A_j}^{a_{ij}} x_j^{v_{ij}} - k_{-i} \prod_j p_{A_{-j}}^{a_{-ij}} x_j^{v_{-ij}}. \quad (5)$$

Всего имеется NMS_1 соотношений такого вида. Выберем любые два стационарные состояния 1 и 2. Соотношение (5), записанное в этих двух состояниях для фиксированного эксперимента, позволяет определить значения k_i и k_{-i} . На это требуется $2S_1$ соотношений типа (5). Оставшиеся $M-1$ экспериментов приводят к $2(M-1)S_1$ уравнениям, выражающим условия независимости констант k_i и k_{-i} от номера эксперимента. В рамках одного эксперимента условие независимости k_i и k_{-i} от номера стационарного состояния записывается в виде

$$\begin{vmatrix} r_i^{(1)} \prod_j (p_{A_j}^{(1)})^{a_{ij}} (x_j^{(1)})^{v_{ij}} \prod_j (p_{A_{-j}}^{(1)})^{a_{-ij}} (x_j^{(1)})^{v_{-ij}} \\ r_i^{(2)} \prod_j (p_{A_j}^{(2)})^{a_{ij}} (x_j^{(2)})^{v_{ij}} \prod_j (p_{A_{-j}}^{(2)})^{a_{-ij}} (x_j^{(2)})^{v_{-ij}} \\ r_i^{(t)} \prod_j (p_{A_j}^{(t)})^{a_{ij}} (x_j^{(t)})^{v_{ij}} \prod_j (p_{A_{-j}}^{(t)})^{a_{-ij}} (x_j^{(t)})^{v_{-ij}} \end{vmatrix} = 0. \quad (6)$$

Соотношений вида (6) будет $(N-2)S_1M$. Следовательно, число независимых урав-

нений, соответствующих обратимым стадиям, равно

$$2S_1 + 2(M-1)S_1 + (N-2)S_1M = MNS_1.$$

Таким образом, для каталитических реакций, состоящих как из обратимых, так и необратимых стадий, число независимых уравнений равно $M(S-S_1-S_2+NS_2)+MNS_1$. Исходя из этого, составим равенство между количеством неизвестных параметров и независимыми уравнениями

$$M[S + (N-1)(S_1 + S_2)] = S + S_1 + NMR. \quad (7)$$

На практике каталитические реакции характеризуются не более, чем двумя устойчивыми стационарными состояниями ($N=2$). В общем случае для таких реакций

$$M = (S + S_1) / (S + S_1 + S_2 - 2R). \quad (8)$$

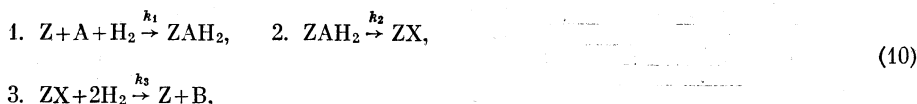
В случае единственности стационарного состояния число экспериментов, необходимых для решения обратной задачи, равно

$$M = (S + S_1) / (S - R). \quad (9)$$

Формула (9) может быть использована для оценки числа экспериментов и в случае реакций, допускающих множественность стационарных состояний, если имеется информация лишь об одном стационарном состоянии. В этом случае уравнения (7) – (9) сохраняют силу, но под стационарными состояниями 1, 2 и t следует иметь в виду одно и то же стационарное состояние в трех экспериментах 1, 2 и t . Если формулы (8), (9) дают нецелые значения M , то последние следует округлить в сторону увеличения. Это соответствует появлению избыточных уравнений стационарности, которые наряду с другими имеющимися экспериментальными данными можно использовать для уточнения и проверки констант скоростей стадий.

Отметим, что для реакций, не все константы скоростей стадий которых раздельно определены, формулы (7)–(9) могут быть использованы в качестве оценок минимального числа стационарных экспериментов для нахождения констант и алгебраических их комбинаций.

Рассмотрим примеры. Реакция гидрирования бензойной кислоты на палладиевом катализаторе протекает по схеме [4]



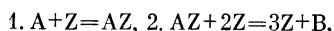
где Z – свободный центр на поверхности катализатора, A , X и B – молекулы бензойной, циклогексаксенкарбоновой и циклогексакарбоновой кислот соответственно. Схема (10) характеризуется единственным стационарным состоянием. Поэтому для нее по формуле (9) находим $M=3$. Тогда из системы алгебраических уравнений, отвечающих произвольным трем стационарным экспериментам, получим

$$\frac{\Delta}{k_1} = \begin{vmatrix} \alpha_1 \beta_1 \gamma_1 \\ \alpha_2 \beta_2 \gamma_2 \\ \alpha_3 \beta_3 \gamma_3 \end{vmatrix}, \quad \frac{\Delta}{k_2} = \begin{vmatrix} 1 & \alpha_1 \gamma_1 \\ 1 & \alpha_2 \gamma_2 \\ 1 & \alpha_3 \gamma_3 \end{vmatrix}, \quad \frac{\Delta}{k_3} = \begin{vmatrix} 1 & \beta_1 \alpha_1 \\ 1 & \beta_2 \alpha_2 \\ 1 & \beta_3 \alpha_3 \end{vmatrix}, \quad \Delta = \begin{vmatrix} 1 & \beta_1 \gamma_1 \\ 1 & \beta_2 \gamma_2 \\ 1 & \beta_3 \gamma_3 \end{vmatrix},$$

где $\alpha_t = (c_A p_{H_2} / r)^{(t)}$, $\beta_t = (c_A p_{H_2})^{(t)}$, $\gamma_t = (c_A / p_{H_2})^{(t)}$, $t=1, 2, 3$.

Для расчетов были использованы следующие экспериментальные данные [4]: $T=403$ К, $c_A(0,082; 0,2; 0,4$ моль/л), $p_{H_2}(50, 50, 30$ атм), $r(2,5; 5,37; 6,0$ ммоль/(г·ч)). В результате найдено: $k_1=0,673$ см³/(г·ч·а), $k_2=28,792$ ммоль/(г·ч), $k_3=0,136$ ммоль/(г·ч·атм²), что согласуется с данными работы [4]. Если принять, что все стадии схемы (10) обратимы, то раздельно могут быть определены только константы k_2 , k_3 и комбинации $(k_2+k_{-1})/k_1$, $(k_2+k_{-2})/k_3$, $k_2/(k_{-1}k_{-2})+1/k_{-1}+1/k_{-2}$, $k_1k_3/(k_{-1}k_{-2})$. Для их расчета с учетом того, что $R=2$ достаточно поставить шесть стационарных экспериментов, что совпадает с результатом, следующим из (9) в этом случае.

Реакция, протекающая по схеме



характеризуется тремя стационарными состояниями, из которых два являются устойчивыми [5]. Поэтому по формуле (8) находим: в случае обратимости обеих стадий $M=2$, при необратимости одной – $M=2$ и двух – $M=1$. Если же эта реакция иссле-

дуются в области единственности стационарных состояний, то по формуле (9) для приведенных случаев соответственно получаем $M=4$; 3; 2. Для рассматриваемой реакции во всех перечисленных случаях можно отдельно выделить константы скоростей стадий. Следовательно, полученные значения M определяют точное число стационарных экспериментов, необходимых для нахождения этих констант.

ЛИТЕРАТУРА

1. Темкин М. И. // Докл. АН СССР. 1963. Т. 152. № 1. С. 156.
2. Яблонский Г. С., Быков В. И., Горбань А. Н. Кинетические модели каталитических реакций. Новосибирск: Наука, 1983. 253 с.
3. Киперман С. Л. // Кинетика и катализ. 1972. Т. 13. № 3. С. 625.
4. Конохов В. Ю., Кулькова Н. В., Темкин М. И. // Там же. 1980. Т. 21. № 3. С. 676.
5. Алексеев Б. В., Кольцов Н. И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1983. Т. 26. № 12. С. 1437.

Чувашский государственный университет
им. И. Н. Ульянова
Чебоксары

Поступила в редакцию
6.VII.1988

УДК 543.544

ЭКСТРЕМАЛЬНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ХАРАКТЕРИСТИК ДВИЖЕНИЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ ЗОНЫ ОТ СКОРОСТИ ЭЛЮЦИИ И ДИСПЕРСНОСТИ ПОРИСТОГО МАТЕРИАЛА

Лебедев Ю. Я.

Экспериментально доказано и теоретически обосновано наличие экстремальной зависимости удерживаемого объема, размывания и асимметрии зоны. Высоты пика от скорости элюции и радиуса зерна при движении по колонке органических веществ с медленной диффузией в порах материала. Показано равнозначное влияние скорости элюции и квадрата радиуса зерна на характеристики движения зон. Экстремум всех перечисленных зависимостей выявлен при строго фиксированном численном значении относительной скорости элюции или квадрата относительного радиуса зерна.

Варьирование скорости элюции u или дисперсности пористого материала в хроматографическом эксперименте — самые доступные способы перевода движения зон в неравновесный или квазиравновесный режимы. Эти приемы позволяют добиваться лучшего разделения веществ без изменения каких-либо физико-химических параметров гетерогенной системы в колонке [1, 2]. Поэтому представляет интерес более глубокое изучение влияния скорости элюции и дисперсности зерен на кинетико-динамические характеристики движения зон. Некоторые закономерности движения орга-

Рис. 1. Выходные элюционные кривые для органического катиона окситетрациклина [4] при различных скоростях элюции (a) и различной дисперсности зерен катионита (b). Катионит — Дауэкс 50×4, элюент — 1 н. водный раствор NaCl, pH 1,6; $\Gamma=111$, $D_a=1,6 \cdot 10^{-9}$ см²/с; $h=15,3$ см, $S=0,35$ см², $\alpha=0,36$; $Q=1 \div 5$ мг, $c_{исх}=10$ мг/мл; a — $R=185 \pm 20$ мкм, u : 1 — 13,9; 2 — 5,3; 3 — 2,3; 4 — 0,67; 5 — 0,27 см/мин; b — $u=2,3$ см/мин, R : 6 — 455 ± 16 , 7 — 185 ± 20 , 8 — 49 ± 3 мкм

Рис. 2. Выходные элюционные кривые для белков сывороточного альбумина (a) и гемоглобина (b) при различных скоростях элюции. Элюент — физиологический раствор: 0,15 н. NaCl, pH 7,4. a — пористое стекло СМП-1М-1000, $\Gamma=0,42$, $D_a=4,3 \cdot 10^{-8}$ см²/с, $h=26$ см, $S=0,95$ см², $\alpha=0,39$, $R=50$ мкм, $Q=0,75$ мг, $c_{исх}=2,5$ мг/мл, u : 1 — 8,9, 2 — 6,6, 3 — 2,6, 4 — 0,5, 5 — 0,18 см/мин; b — биогель Р-150, $\Gamma=0,31$, $D_a=4,7 \cdot 10^{-9}$ см²/с, $h=16,3$ см, $S=1,8$ см², $\alpha=0,21$, $R=130$ мкм, $Q=5$ мг, $c_{исх}=3,0$ г/л, u : 6 — 3,7; 7 — 2,4; 8 — 0,28 см/мин

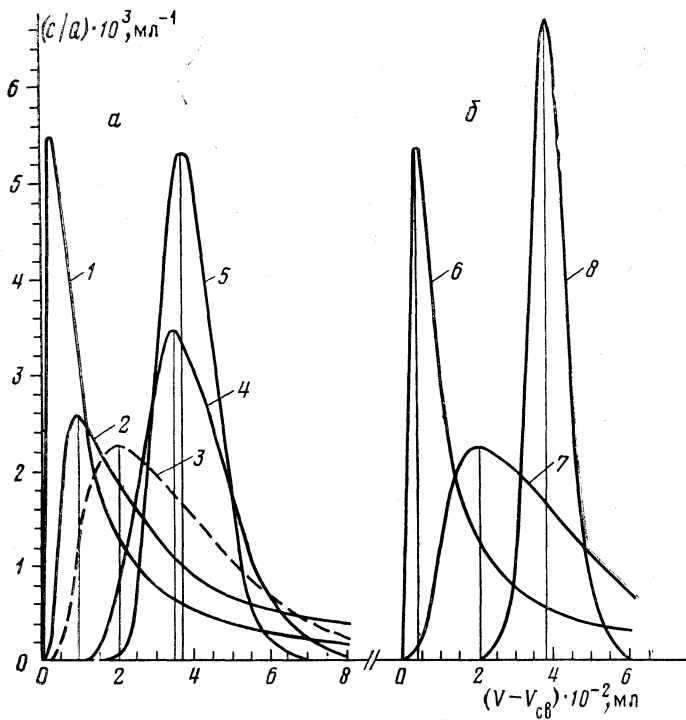


Рис. 1

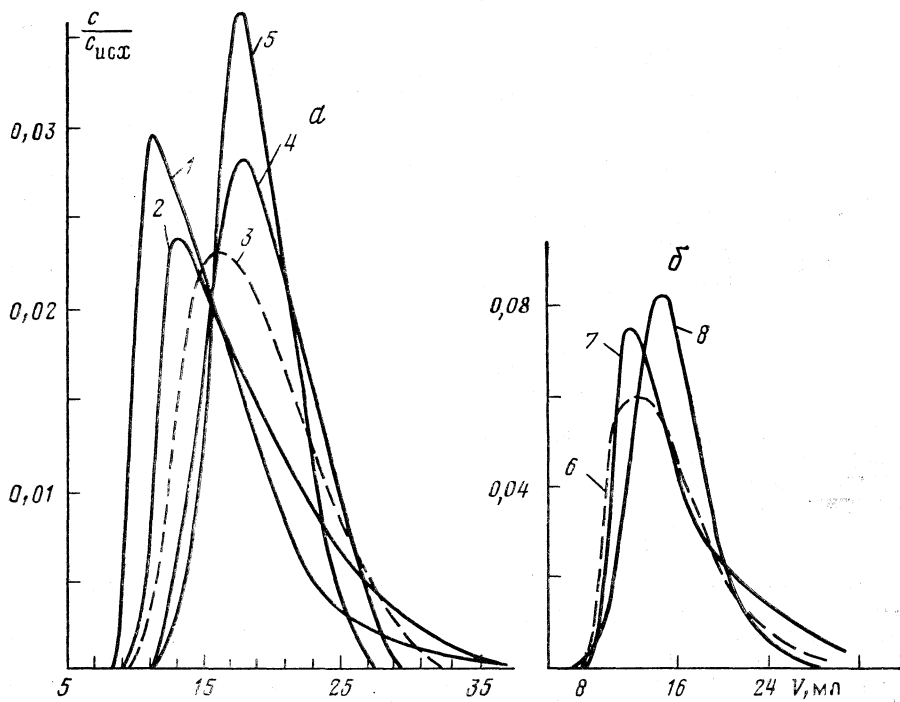


Рис. 2

пических и биологических веществ в колонке при варьировании указанных параметров обсуждались в [1–5]. В данной работе основное внимание будет уделено обсуждению экстремальных зависимостей характеристик движения зон (таких как высота пика c_{\max} , удерживаемый объем V^* , размывание пика ΔV , симметрия пика ξ) от скорости элюции u или радиуса R зерна пористого материала.

На рис. 1–2 приведены экспериментальные результаты по влиянию u и R на движение хроматографической зоны органического вещества в колонке с ионитом (рис. 1), пористым стеклом (рис. 2, а), биогелем (рис. 2, б). Опыты проводились путем ввода в колонку узкой зоны вещества и последующего затем элюирования его чистым растворителем. Несмотря на различие представленных систем, характерных для ионообменной (рис. 1) и ситовой (рис. 2) хроматографии, прослеживаются общие закономерности: смещение V^* в сторону свободного объема $V_{св}$ колонки и уменьшение симметрии зоны с возрастанием скорости элюции либо с возрастанием радиуса зерна; экстремальная зависимость высоты пика и ширины зоны от u и R : наличие минимума для первой и максимума для второй характеристики при определенных значениях u и R . Существенно, что межфазный массообмен в рассматриваемых системах протекает с малой скоростью диффузии: эффективные коэффициенты D_a внутренней диффузии веществ в порах материала составляют $\sim 10^{-10} \div 10^{-8}$ см²/с (рис. 1, 2).

Теоретическое обоснование перечисленных закономерностей можно дать с помощью известных решений [3–5] для элютивной задачи динамики сорбции при линейной изотерме и учете внутридиффузионной кинетики массообмена. В частности, концентрационные профили $c(t, x)$ зоны от времени t и длины x слоя зерен целиком определяются структурой динамической L -функции [4–6], а от u , R – еще и множителем при ней:

$$c(t, x) = (QD_a/\alpha uSR^2)L(\lambda, \tau_x). \quad (1)$$

Здесь $L(\lambda, \tau_x)$ – дифференциальная функция распределения вещества; τ_x и λ – безразмерные переменные времени и длины:

$$\tau_x = D_a R^{-2}(t - x/u), \quad \lambda = 3(1 - \alpha)\Gamma D_a \alpha / uR^2; \quad (2)$$

u – линейная скорость движения подвижной фазы внутри колонки; α – порозность; Γ – коэффициент равновесного распределения вещества; Q – общее количество вещества, введенного в колонку; S – площадь сечения колонки.

Графики профилей и характеристик движения зон для различных численных значений параметра θ приведены на рис. 3, 4. Они построены на основе (1) с учетом явных выражений для L -функции [4–6]. Параметр θ имеет смысл относительной скорости элюции или квадрата относительного радиуса зерна пористого материала:

$$\theta = u/u_0 = (R/R_0)^2, \quad (3)$$

где u_0 , R_0 – стандартизованные параметры. Стандартизация параметров u и R проведена так, чтобы движение зоны в системе со значением u_0 или R_0 (остальные параметры α , D_a , Γ , h , а также R_0 или u_0 фиксированы) реализовалось бы в предельно-квазиравновесном (установившемся) режиме. Установившийся режим движения зоны [6] характеризуется гауссовой L -функцией и достигается уже в хроматографических системах с $\lambda \approx 15$. Приняв за основу $\lambda = 15$, получим для расчета стандартизованных параметров u_0 , R_0 , а также c_0 следующие формулы:

$$u_0 = (1 - \alpha)\Gamma D_a h / 5\alpha R^2, \quad R_0 = [(1 - \alpha)\Gamma D_a h / 5\alpha u]^{1/2}, \quad c_0 = 5Q/\Gamma V_{st}, \quad (4)$$

где $V_{st} = (1 - \alpha)hS$ – объем пористого материала в колонке; h – фиксированная длина колонки; c_0 – условная концентрация вещества.

Возможность введения одного параметра θ для относительных параметров u и R^2 обусловлена равнозначным влиянием u и R^2 на кинетико-динамические характеристики, выраженные через переменную τ_x . Это обстоятельство однозначно следует из теории: действительно, с учетом (1)–(4) имеем

$$\lambda = 15/\theta, \quad c(t, x)/c_0 = 3\theta^{-1}L(15\theta^{-1}, \tau_x). \quad (5)$$

Рассмотренные выше (рис. 1, 2) экстремальные зависимости высоты и ширины зоны, смещение удерживаемого объема и изменение симметрии зоны от скорости элюции и радиуса зерна хорошо предсказываются теорией хроматографии (рис. 3, 4). Видно, что симметрия зоны и удерживаемый объем при варьировании u и R^2 изображаются кривыми экстремального характера, так как при $\theta = 15,8$ имеют точку перегиба. Наличие экстремальной зависимости для основных характеристик движения зоны подтверждает существующие представления о качественно различных ре-

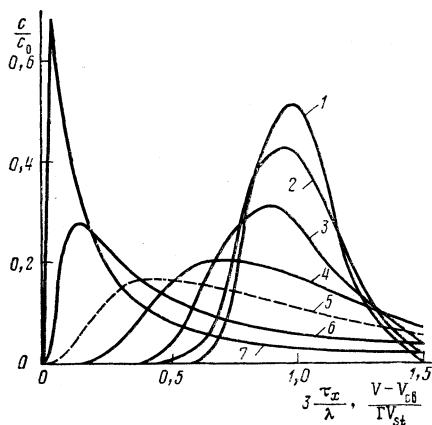


Рис. 3

Рис. 3. Выходные элюционные кривые в относительных координатах при различных значениях параметра θ : 1 - 1; 2 - 1,5; 3 - 3; 4 - 7,5; 5 - 16,7; 6 - 50; 7 - 150

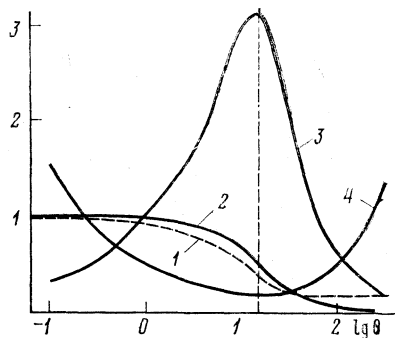


Рис. 4

Рис. 4. Зависимости относительных характеристик движения зоны от относительной скорости элюции и от относительного квадрата радиуса зерна пористого материала. По оси ординат: 1 - симметрия зоны ($\xi = \Delta V^- / \Delta V^+$) [1, 2, 5], 2 - относительный объем задержки $(V^* - V_{cb}) / \Gamma V_{st}$, 3 - относительное размывание зоны $(\Delta V / \Delta V_0)$, $\Delta V = -\Delta V^- + \Delta V^+$, ΔV_0 соответствует размыванию зоны в стандартизованной системе при $\lambda = 15$, т. е. размыванию кривой с $\theta = 1$ на рис. 3), 4 - относительная концентрация вещества в пике (c_{max} / c_0)

жимах хроматографии (неравновесного и квазиравновесного [4, 5]). При относительных скоростях элюции или относительных размерах зерен, удовлетворяющих условию $\theta < 15,8$, можно видеть все известные особенности неравновесного режима [3-5]: значительная асимметрия пика и смещение его максимума относительно среднего положения, увеличение высоты пика и уменьшение его ширины с возрастанием u и R и др. При $\theta > 15,8$ прослеживаются известные для классической теории хроматографии особенности квазиравновесного режима: не ярко выраженная асимметрия пика и незначительное смещение его максимума, уменьшение высоты пика и уширение зоны с увеличением u и R и др.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коликов В. М., Мchedlishvili Б. В., Лебедев Ю. Я., Красильников И. В. // Коллоидн. журн. 1977. Т. 39. № 3. С. 562.
2. Лебедев Ю. Я. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 9. С. 2387.
3. Елькин Г. Э., Лебедев Ю. Я., Самсонов Г. В. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1975. Т. 17. № 8. С. 1870.
4. Лебедев Ю. Я., Самсонов Г. В. // Коллоидн. журн. 1975. Т. 37. № 6. С. 1109.
5. Лебедев Ю. Я. // Сб. научных трудов «Хроматография в биологии и медицине». М.: 2-й МОЛГМИ им. Н. И. Пирогова, 1985. С. 71.
6. Лебедев Ю. Я. // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 7. С. 1822.

Ленинградский политехнический институт
им. М. И. Калинина

Поступила в редакцию
27.VII.1988

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КУПРАТОВ ИТТРИЯ И ИТТЕРБИЯ

Сколис Ю. Я., Биценко С. В.

Методом ЭДС с твердым фтор-ионным электролитом с использованием электрохимических ячеек разных типов определены стандартные ($P_{O_2}=1$ атм) термодинамические функции образования $Y_2Cu_2O_5$ и $Yb_2Cu_2O_5$ из простых оксидов.

Решение многих вопросов, связанных с получением и эксплуатацией материалов на основе систем R — Ba — Cu — O (R=Y, Ln) требует знания термодинамических свойств всех соединений, образующихся в этих системах. В настоящей работе приводятся результаты прямого экспериментального определения термодинамических функций реакций образования купратов иттрия и иттербия из простых оксидов методом ЭДС с твердым фтор-ионным электролитом [1—3] с использованием электрохимических ячеек разного типа.

Полные данные о фазовых диаграммах систем $R_2O_3 - CuO$ (R=Y, Yb) в литературе отсутствуют. Имеются сведения о синтезе на воздухе и структуре соединения $R_2Cu_2O_5$ [4]. Согласно результатам наших рентгенографических исследований, в указанных системах при относительно высоких парциальных давлениях кислорода ($P_{O_2}=0,21$ или 1,0 атм) это соединение является единственным; по данным рентгенофазового анализа оно не обладает областью гомогенности. Кроме того, нами было установлено, что в системе $Yb_2O_3 - BaO - CuO$, как и в случае системы $Y_2O_3 - BaO - CuO$ [5], купрат $Yb_2Cu_2O_5$ равновесно сосуществует с Yb_2BaCuO_5 и Yb_2O_3 , либо с Yb_2BaCuO_5 и CuO . Это дает возможность использовать два разных типа электрохи-

Таблица 1

Параметры уравнений $E (\pm t_{0,05} s_E)$, мВ = $a + bT$ для ячеек (I) и (II)

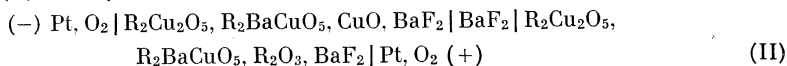
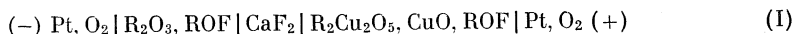
Ячейка	$-a \pm t_{0,05} s_a$	$(b \pm t_{0,05} s_b) \cdot 10^2$	$\pm t_{0,05} s_E$	$T_1 - T_2$, К
R=Y				
I	66,4±8,9	9,55±0,73	2,4	1122—1313
II	24,4±9,7	3,88±0,82	1,9	1052—1247
R=Yb				
I	69,9±22,9	9,46±1,97	5,8	1050—1234
II	36,6±10,1	5,04±0,88	1,6	1072—1233

Таблица 2

Термодинамические функции реакции (1) из данных ЭДС ячеек (I) и (II)

Ячейка	ΔH_T° , кДж/моль	ΔS_T° , Дж/(моль·К)	$-\Delta G_T^\circ$, кДж/моль	
			1100 К	1200 К
R=Y				
I	12,8±1,7	18,4±1,4	7,4±0,5	9,3±0,5
II	9,4±3,7	15,0±3,2	7,1±0,7	8,6±0,7
Средневзвешенное	12,2±1,6	17,8±1,3	7,4±0,4	9,2±0,4
R=Yb				
I	13,5±4,4	18,3±3,9	6,6±1,1	8,5±1,1
II	14,1±3,9	19,5±3,4	7,3±0,6	9,3±0,6
Средневзвешенное	13,8±2,9	19,0±2,6	7,1±0,5	9,0±0,5

мических ячеек:



Несмотря на то, что ячейки (I) и (II) имеют одну и ту же потенциалобразующую реакцию



для которой $\Delta G_1^\circ = -2FE_{\text{I}} = -4FE_{\text{II}}$ (где E_{I} и E_{II} — ЭДС ячеек (I) и (II) соответственно), механизм установления электрохимического равновесия в них различен. Если в ячейке (I) равновесие между фторидными и оксидными фазами устанавливается за счет выравнивания химического потенциала иона иттрия (иттербия) в каждом из электродов, то в ячейке (II) — иона бария.

Равновесные оксидные смеси получали аналогично [5]. Рентгенографический контроль электродов до и после электрохимических опытов (камера Гинье, $\text{CuK}\alpha$ -излучение) показали отсутствие химического взаимодействия между оксидными и фторидными составляющими. Измерения ЭДС проводили в токе осушенного кислорода. Методика электрохимического эксперимента и описание прибора приведены в [4, 6].

Результаты измерений представлены в виде линейной зависимости $E = a + bT$ (табл. 1). Рассчитанные на основе этих данных термодинамические функции реакций (1) представлены в табл. 2. Как видно из табл. 2, изменения энергии Гиббса, энтальпии и энтропии для реакции образования купратов иттрия и иттербия из простых оксидов, найденные из ЭДС ячеек принципиально разного типа, в пределах приводимых погрешностей согласуются друг с другом для каждого из соединений. Это служит подтверждением надежности полученных термодинамических данных и позволяет рекомендовать для использования средневзвешенные величины (табл. 2).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Levitskii V. A.* // J. Solid State Chem. 1978. V. 25. № 1. P. 9.
2. *Левитский В. А.* // Вестн. МГУ. Сер. Химия. 1978. Т. 19. № 2. С. 107.
3. *Levitskii V. A.* // Rev. int. hautes temper. et refract. 1979. Т. 16. № 3. P. 187.
4. *Kimizuka N., Takayama E., Moriuchi S.* // J. Solid State Chem. 1982. V. 42. № 3. P. 322.
5. *Сколис Ю. Я., Чесноков Г. А., Пашин С. Ф. и др.* // Физика твердого тела. 1988. Т. 30. № 9. С. 2800.
6. *Levitskii V. A., Skolis Yu. Ya.* // J. Chem. Thermodynamics. 1974. V. 6. № 12. P. 1181.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Химический факультет

Поступила в редакцию
2.VIII.1988

УДК 541.63+543.544.25

ХРОМАТОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛЫ ЦИКЛОБУТАНА

*Архипова Е. Ю., Димитров Л. Д., Балашикова Е. В., Петрова Р. С.,
Щербакова К. Д.*

Методом газодсорбционной хроматографии измерены константы Генри K_1 адсорбционного равновесия циклобутана на графитированной термической саже в диапазоне температур от $-20,5$ до $67,2^\circ\text{C}$. Проведен молекулярно-статистический расчет величин K_1 для моделей молекулы циклобутана с разными значениями двугранного угла. Сравнением экспериментальных и расчетных величин K_1 показано, что атом-атомный потенциал межмолекулярного взаимодействия $\text{C}(sp^3)\dots\text{C}(\text{графит})$ неприменим к молекуле циклобутана; использование в расчетах ААП взаимодействия $\text{C}(sp^2)\dots\text{C}(\text{графит})$ дает оценку двугранного угла $23 \pm 5^\circ$.

Циклические углеводороды с их жесткой молекулярной структурой представляют удобный объект для применения хроматоструктурного анализа (хроматоскопии), основанного на сочетании экспериментального газохроматографического измерения

характеристик удерживания (констант Генри K_1 адсорбционного равновесия) исследуемых молекул на поверхности графита и молекулярно-статистического расчета этих же характеристик для выбранной модели молекул [1, 2]. Этот метод позволил путем сравнения экспериментальных и расчетных величин K_1 определить такие параметры структуры молекул, как степень отклонения от плоскостности в молекулах тетралина [3], индана и метилинданов [4], гексаметилбензола [5], а в циклических молекулах с внутренним вращением (бифенил, терфенилы, стирил) — угол поворота фенильного кольца относительно остова молекулы [6, 7].

Для молекулярно-статистического расчета в атом-атомном приближении использовались атом-атомные потенциальные функции (ААП) межмолекулярного взаимодействия атомов молекулы углеводорода с атомами С решетки графита, полученные для алканов и алкенов [1, 2]:

$$\varphi(\text{H} \dots \text{C}(\text{графит})) = -0,498 \cdot 10^{-3} r^{-6} - 0,950 \cdot 10^{-5} r^{-8} + 3,60 \cdot 10^4 \exp(-35,7r), \quad (1)$$

$$\varphi(\text{C}(sp^3) \dots \text{C}(\text{графит})) = -1,386 \cdot 10^{-3} r^{-6} - 2,148 \cdot 10^{-5} r^{-8} + 1,89 \cdot 10^5 \exp(-35,7r), \quad (2)$$

$$\varphi(\text{C}(sp^2) \dots \text{C}(\text{графит})) = -1,48 \cdot 10^{-3} r^{-6} - 2,30 \cdot 10^{-5} r^{-8} + 2,026 \cdot 10^5 \exp(-35,7r), \quad (3)$$

где величины φ выражены в кДж/моль, а r в нм.

Применимость этих ААП к цикланам была показана на примере циклогексана [1, 8], адамантана, диамантана, цис- и транс-декалина [3], к ароматическим углеводородам — на примере бензола, нафталина, фенантрена и антрацена [1, 9]. Трудности возникли в случае цикланов со значительной напряженностью: циклопропана ($E_n = 115,4$ кДж/моль [10]) и норборнана ($E_n = 67,4$ кДж/моль [10]). Расчет с использованием ААП (1) и (2) дал заниженные по сравнению с газохроматографическими данными результаты: для циклопропана [11] расчетные величины K_1 ниже экспериментальных на 25–50% (расхождение возрастает с понижением температуры), для норборнана [12] — на 10–25%. Удовлетворительное совпадение расчета с экспериментом для циклопропана получается при использовании ААП (1) и (3). Это находится в согласии с тем, что электронная конфигурация атомов С в циклопропане близка к конфигурации sp^2 [2, 13].

Энергия напряжения в молекуле циклобутана (111,2 кДж/моль [10]) лишь немногим меньше, чем в случае циклопропана, что заставляет ожидать аналогичных затруднений при расчете термодинамических характеристик удерживания. Вместе с тем хроматоструктурный анализ этой молекулы представляет интерес как дополнительное средство исследования ее геометрической структуры.

Конформация молекулы циклобутана определяется конкурирующим действием углового и торсионного напряжений, которое приводит к сгибанию четырехчленного цикла по диагонали [13]. По мере сгибания валентные углы С–С–С становятся меньше 90°. В литературе приводятся значения двугранного угла, полученные теоретическими расчетами и экспериментальными определениями, от 18 [14] до 37° [15] (см. сводку значений в [14] и [16]). В недавней электронографической работе получена величина двугранного угла $27,9 \pm 1,6^\circ$ [17].

В данной работе произведен молекулярно-статистический расчет константы Генри K_1 для ряда моделей молекулы циклобутана с двугранным углом от 0 (плоская модель) до 37°. Для геометрических параметров (длины связей С–Н и С–С и значения углов Н–С–Н) были взяты электронографические данные [17], значения углов С–С–С (τ) при разных двугранных углах β вычислялись по формуле [14]

$$\tau = 2 \arccos\{[1 + \cos^2(\beta/2)]^{-1/2}\}.$$

Расчеты проводились как с использованием ААП (1) и (2), так и с использованием ААП (1) и (3) для ряда температур в диапазоне 213–400 К.

Экспериментальные измерения констант K_1 циклобутана на ГТС Sterling MT-D4 с удельной поверхностью 7,6 м²/г проводились на двух хроматографах с пламенно-ионизационным детектором: 1) «Цвет-И» (в области температур от –20,5 до 23,8°С), стальная колонка 50×0,25 см, газ-носитель — азот особой чистоты, скорость от 30 до 36 мл/мин при избыточном давлении на входе от 148 до 165 мм рт. ст.; 2) «Varian Mat-3700» (в области температур от 57,2 до 67,2°С), стеклянная колонка 55×0,35 см, газ-носитель — гелий, скорость 29 мл/мин при избыточном давлении на входе от 40 до 43 мм рт. ст. Сажка была скатана в шарики встряхиванием без добавления связующего, для заполнения колонки отбиралась фракция с размером шариков 0,3–0,5 мм. Масса сажки в колонке составляла соответственно 2,68 и 5,02 г.

Экспериментальные значения K_1 представлены на рис. 1. Температурная зависимость аппроксимируется уравнением $\ln K_1 = A + B/T$, где $A = (\Delta S_1^* + R)/R = -9,476$, $B = -\Delta U_1/R = 2758$. Стандартные отклонения коэффициентов A и B равны соответственно 0,033 и 10.

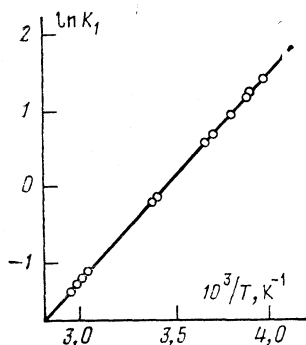


Рис. 1

Рис. 1. Температурная зависимость константы Генри K_1 ($\text{см}^3/\text{м}^2$) для адсорбции циклобутана на графитированной термической саже

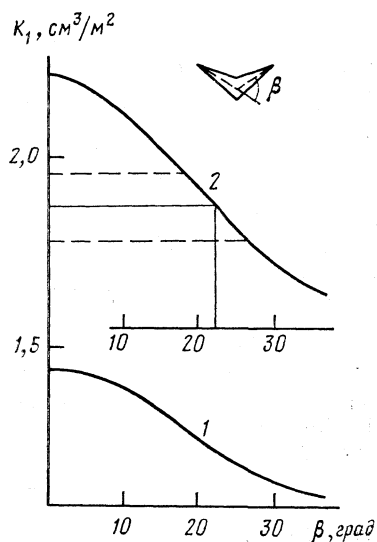


Рис. 2

Рис. 2. Значения K_1 при 273 К, вычисленные для моделей молекулы циклобутана с разными двугранными углами β при использовании ААП (1) и (2) (кривая 1) и ААП (1) и (3) (кривая 2). Сплошная горизонтальная линия – экспериментальное значение K_1 , пунктирные линии – границы принятой погрешности хроматографического определения K_1 ($\pm 5\%$)

На рис. 2 представлены расчетные значения K_1 при 273 К в зависимости от принятого значения двугранного угла β . Нижняя кривая получена расчетом с ААП (1) и (2), для конфигурации sp^3 атомов С молекулы циклобутана, верхняя кривая – расчетом с ААП (1) и (3), для конфигурации sp^2 . Чем сильнее согнута молекула циклобутана, тем слабее она удерживается на поверхности сажи. Следует отметить, что кривые падают не так круто, как, например, в случае индана [4] или бифенила [6]: увеличение угла β от 0 до 37° влечет уменьшение значения K_1 в среднем лишь на 30%.

Экспериментальное значение K_1 при 273 К ($1,87 \text{ см}^3/\text{м}^2$), показанное на рис. 2 горизонтальной линией, лежит значительно выше кривой, рассчитанной для С(sp^3), и пересекает кривую для С(sp^2) в точке, соответствующей значению $\beta = 23 \pm 5^\circ$ (погрешность в 5° вызывается погрешностью хроматографического измерения, которая принята равной 5% и показана на рисунке пунктиром). Этот результат подтверждает неприменимость ААП (2) для напряженной молекулы циклобутана, тогда как применение ААП (3) дает для оцененного двугранного угла значение в пределах оценок, полученных другими методами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Авгуль Н. Н., Киселев А. В., Пошкус Д. П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. 384 с.
2. Киселев А. В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Вышп. шк., 1986. Гл. 10.
3. Kalashnikova E. V., Kiselev A. V., Petrova R. S. et al. // Chromatographia. 1979. V. 12. P. 799.
4. Dimitrov L. D., Kiselev A. V., Petrova R. S. // Ibid. 1981. V. 14. P. 107.
5. Kiselev A. V., Poschkus D. P., Grumadas A. J. // J. C. S. Faraday Trans. I. 1979. V. 75. P. 1288.

6. *Grumadas A. J., Poshkus D. P., Kiselev A. V.* // *Ibid.* II. 1979. V. 75. P. 1398; 1982. V. 78. P. 2013.
7. *Киселев А. В., Петрова Р. С.* // Докл. АН СССР. 1983. Т. 272. С. 1415.
8. *Engewald W., Kalashnikova E. V., Kiselev A. V. et al.* // *J. Chromatogr.* 1978. V. 152. P. 453.
9. *Kiselev A. V., Poshkus D. P., Grumadas A. J.* // *J. C. S. Faraday Trans. I.* 1979. V. 75. P. 1281.
10. *Колесов В. П., Козина М. П.* // *Успехи химии.* 1986. Т. 55. С. 1603.
11. *Kiselev A. V., Poshkus D. P.* // *J. C. S. Faraday Trans. II.* 1976. V. 72. P. 950.
12. *Kalashnikova E. V., Kiselev A. V., Petrova R. S., Shcherbakova K. D.* // *Adv. Coll. Interface Sci.* 1986. V. 25. P. 217.
13. *Вилков Л. В., Мастрюков В. С., Садова Н. И.* Определение геометрического строения свободных молекул. Л.: Химия, 1978. 223 с.
14. *Pasternak R., Meyer A. Y.* // *J. Mol. Struct.* 1972. V. 13. P. 201.
15. *Dows D. A., Rich N.* // *J. Chem. Phys.* 1967. V. 47. P. 333.
16. *Cremer D.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1977. V. 99. P. 1307.
17. *Egawa T., Fukuyama T., Yamamoto S. et al.* // *J. Chem. Phys.* 1987. V. 86. P. 6018.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Химический факультет

Поступила в редакцию
13.IX.1988

УДК 66.061.5:532.613.4.001

ВЛИЯНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА ИНТЕНСИВНОСТЬ СПОНТАННОЙ МЕЖФАЗНОЙ КОНВЕКЦИИ ПРИ МАССОПЕРЕДАЧЕ В СИСТЕМЕ ЖИДКОСТЬ — ЖИДКОСТЬ

Ермаков А. А., Коньшин Ю. А.

Исследовано влияние уровня свободной поверхностной энергии на интенсивность спонтанной межфазной конвекции (СМК) при массопередаче в системе жидкость — жидкость. Установлено, что интенсивность СМК зависит от уровня свободной поверхностной энергии, эта зависимость ослабевает по мере увеличения объемной концентрации переносимого вещества и его поверхностной активности.

Поиски путей интенсификации массообмена стимулировали в последнее время исследование гидродинамики вблизи и на поверхности раздела фаз [1–5]. Возникновение гидродинамической неустойчивости поверхности, связанной с изменением межфазного натяжения вследствие неравномерности распределения температур или концентрации в результате массопередачи, способствует увеличению скорости массообмена.

Исследования, выполненные в системах жидкость — жидкость при переносе поверхностно-активных и неактивных веществ, показывают [1, 4, 5], что потеря устойчивости диффузионного пограничного слоя наступает при определенных (критических) значениях физико-химических параметров экстракционной системы. Эти же параметры, к которым относят поверхностную свободную энергию системы (межфазное натяжение), концентрационный уровень, коэффициенты диффузии и вязкости в отдающей и принимающей фазах, поверхностную активность переносимого вещества, гидродинамические условия в фазах, определяют и интенсивность спонтанной межфазной конвекции (СМК).

Анализ значительного экспериментального материала показал, что закономерности массопереноса в условиях СМК подчиняются зависимости [4, 6]:

$$j = \begin{cases} [K_D + K_2(\Delta c - \Delta c_{кр})] \Delta c s & \text{при } \Delta c \geq \Delta c_{кр}, \\ K_D \Delta c s & \text{при } \Delta c < \Delta c_{кр}, \end{cases} \quad (1)$$

где K_D — коэффициент массоотдачи в лимитирующей фазе в отсутствие СМК, K_2 — коэффициент, характеризующий интенсивность массопереноса при наличии СМК, s — удельная поверхность, Δc — движущая сила.

Из уравнения (1) следует, что поток вещества в условиях СМК пропорционален квадрату движущей силы и коэффициенту K_2 , зависящему от ее интенсивности и

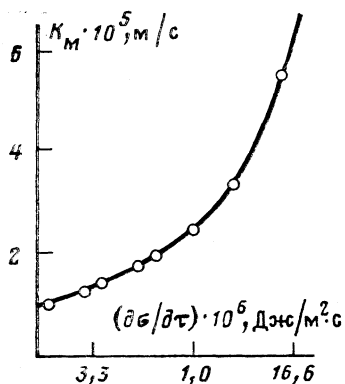


Рис. 1

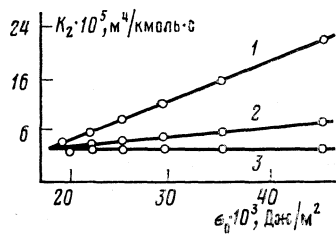


Рис. 3

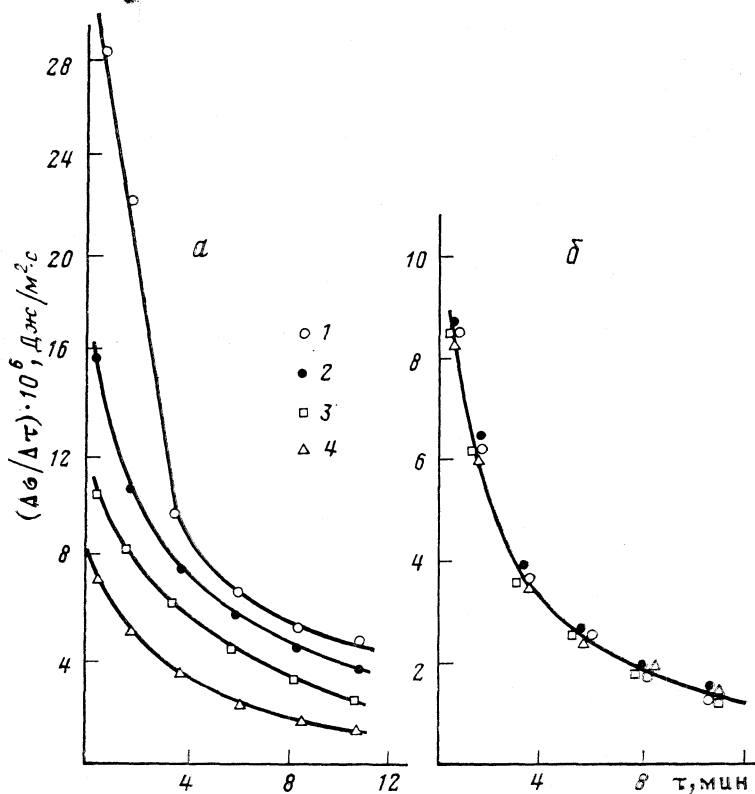


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость коэффициента массопередачи от градиента межфазного натяжения при массопереносе уксусной кислоты из четыреххлористого углерода в воду

Рис. 2. Влияние межфазного натяжения системы ($\sigma_0 \cdot 10^3$: 1 — 45,0; 2 — 35,8; 3 — 29,4; 4 — 22,1 Дж/м²) на величину градиента динамического межфазного натяжения при массопереносе уксусной кислоты из четыреххлористого углерода в воду; а — концентрация кислоты 0,60, б — 1,83 моль/л

Рис. 3. Зависимости интенсивности СМК от межфазного натяжения экстракционной системы при различных значениях c : 1 — 60; 2 — 1,00; 3 — 1,83 моль/л

отражающему влиянию физико-химических параметров на внутреннюю гидродинамическую структуру приповерхностных конвективных движений. Переход от диффузионного режима к режиму СМК происходит при критических значениях движущей силы $\Delta c_{кр}$, также зависящей от перечисленных параметров.

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния уровня поверхностной свободной энергии (σ_0) на интенсивность СМК (K_2). Исследовался перенос уксусной кислоты из четыреххлористого углерода в воду, эксперимент проводился по методике [7, 8]. Поверхностную свободную энергию системы меняли равновесным распределением масляной кислоты в диапазоне $(45,0 \div 17,8) \cdot 10^{-3}$ Дж/м².

Интенсивность движения на поверхности зависит от градиентов межфазного натяжения, величины которых, по-видимому, определяются как градиентами динамического межфазного натяжения, так и уровнем поверхностной свободной энергии системы. Связь скорости массопереноса в условиях СМК с градиентом динамического межфазного натяжения видна из рис. 1, который показывает, что изменения градиента межфазного натяжения довольно точно соответствуют аналогичные изменения коэффициента массопередачи. Наименьшему значению K_m соответствует такое же значение градиента межфазного натяжения, которое при переходе от режима СМК к диффузионному резко уменьшается.

Рассмотрим закономерности массопереноса уксусной кислоты с различными начальными концентрациями при изменении уровня поверхностной свободной энергии. Как показал выполненный эксперимент, кинетические закономерности массопереноса для концентраций 0,60 и 1,83 моль/л при изменении уровня поверхностной свободной энергии различны. При массопереносе уксусной кислоты с концентрацией 1,83 интенсивность СМК не зависит от σ_0 , а при концентрации 0,60 интенсивность падает с уменьшением σ_0 (рис. 2).

Рассмотрим изотермы динамического межфазного натяжения, снятые в условиях массопереноса. При массопереносе кислоты с концентрацией 0,60 градиент динамического межфазного натяжения во времени (в ходе массопереноса) изменяется и уменьшается по абсолютной величине при снижении уровня межфазного натяжения системы. Здесь снижение градиентов динамического межфазного натяжения определяют начальные градиенты, которые уменьшаются по мере снижения σ_0 . С этим связано падение интенсивности СМК. При концентрации кислоты 1,83 процесс массопередачи проходит в области низких градиентов динамического межфазного натяжения, в которой начальные градиенты малочувствительны к изменению межфазного натяжения системы. Это объясняет и низкую интенсивность СМК и независимость интенсивности от изменения.

Протекание процесса массопередачи в области низких градиентов динамического межфазного натяжения ($c=1,83$ моль/л) связано с объемной концентрацией переносимого вещества, увеличение которой, согласно уравнению Шипковского [9]

$$\sigma = \sigma_0 - A \infty RT \ln(1 + Kc), \quad (2)$$

приводит к понижению межфазного натяжения системы и снижению градиентов межфазного натяжения.

Таким образом, интенсивность СМК зависит от уровня свободной поверхностной энергии. Эта зависимость ослабевает при росте объемной концентрации. Как видно из рис. 3, при начальных концентрациях переносимого вещества 0,60; 1,00; 1,83 моль/л зависимость интенсивности СМК от σ_0 уменьшается по мере увеличения концентрации. В этом проявляется зависимость $\sigma = f(c)$ или иначе влияние величины $d\sigma/dc$ — поверхностной активности, которая с увеличением концентрации уменьшается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Савитовский Г. // Последние достижения в области жидкостной экстракции. М.: Химия, 1974. С. 204–256.
2. Гидродинамика межфазных поверхностей: Сб. статей/Пер. с англ. Сост. Ю. А. Бувич, Л. М. Рабинович М.: Мир, 1984.
3. Крылов В. С. // ТОХТ. 1983. Т. 17. № 1. С. 15.
4. Ермаков А. А., Коньшин Ю. А., Назаров В. И. // 6 Всесоюз. конф. по моделированию химических и нефтехимических процессов и реакторов. «Химреактор-6»: Тез. докл. Дзержинск, 1977. Т. 2А. С. 31.

5. *Linde H., Schwarz E.* // Z. Phys. Chem. 1963. В. 224. S. 331.
6. *Ермаков А. А., Коньшин Ю. А., Назаров В. И.* // Журн. физ. химии. 1977. Т. 51. № 8. С. 1378.
7. *Островский М. В., Коньшин Ю. А., Ермаков А. А.* // Журн. прикл. химии. 1978. Т. 51. № 3. С. 565.
8. *Коньшин Ю. А., Пархоменко Н. И., Ермаков А. А.* // Там же. 1980. Т. 53. № 9. С. 1975.
9. *Мелвин-Хьюз Э. А.* // Физическая химия. Т. 2. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.

Всесоюзный научно-исследовательский
технологический институт гербицидов
и регуляторов роста растений
Уфа

Поступила в редакцию
19.IX.1988

РЕЦЕНЗИИ

Рецензия на книгу Н. А. Смирновой «МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ТЕОРИИ РАСТВОРОВ». Л.: Химия, 1987. 333 с.

Рецензируемая книга посвящена теориям растворов, т. е. путям расчета или оценки свойств растворов теоретическими методами. Задача эта столь же важна, сколь и трудна. Действительно, очень велико многообразие растворов, используемых в современной практике. Помимо распространеннейших водных растворов это и металлургические сплавы и шлаки, и растворы органических веществ, в свою очередь с самыми различными свойствами. Экспериментальные исследования, хотя и являются лучшим способом определения свойств растворов, часто требуют больших затрат времени и труда, и по мере расширения круга систем, свойства которых необходимо знать, все больше отстают от запросов техники. Понятно поэтому повышенные интереса к теоретическим методам получения необходимой информации и быстрый рост доли теоретических и расчетных работ в общем потоке научных публикаций.

Начиная с некоторого этапа развития и накопления теоретических методов, необходимыми становятся подробные их обзоры и классификация. Примером такого обзора является книга профессора Ленинградского университета Н. А. Смирновой.

В предисловии автор совершенно справедливо указывает на дефицит таких работ в отечественной литературе. Там же отмечено, что основное внимание исследователям уделено растворам неэлектролитов.

Книга состоит из шести глав. В первой главе приводятся необходимые при чтении последующих разделов сведения по термодинамике растворов, которые сопровождаются обилием иллюстративного материала в виде графиков и таблиц.

Вторая глава посвящена природе межмолекулярных взаимодействий, подробному обзору применяемых потенциалов взаимодействия, методам описания сложных взаимодействий и использованию модельных представлений. В разделе, посвященном многоцентровым потенциалам, читатель получает представление о широком круге подходов к описанию межчастичного взаимодействия, о физическом смысле, сложности применения и ограничениях каждого из потенциалов. Следует отметить присущую практически всей книге последовательность и простоту изложения материала. Несмотря на рассмотрение комплекса фундаментальных физических представлений и сложного математического аппарата, книги доступна для рядового читателя — физикохимика.

В третьей главе введены основные представления и соотношения статистической термодинамики флюидов, представлены и охарактеризованы численные и аналитические методы молекулярно-статистического расчета их свойств. Подробно обсуждено использование функций распределения и их связь с термодинамическими свойствами однокомпонентных систем и растворов. Рассмотрены важнейшие модели и приближения и их использование в выводе конкретных расчетных уравнений. Результаты различных теоретических подходов в ряде случаев сопоставлены с результатами точных численных расчетов.

Четвертая глава посвящена использованию теории возмущений и принципа соответственных состояний для исследования растворов. Большое внимание уделено выбору в качестве базовой системы твердых сфер и способам введения потенциала возмущения, а также учету нецентрального характера взаимодействий.

В пятой главе дан обзор приближенных модельных теорий растворов. Отмечены их успехи в расчете термодинамических свойств растворов, роль в развитии теоретических представлений о связи между макроскопическими и молекулярными свойствами растворов, а также значение их как исходных позиций для вывода расчетных уравнений в ряде задач, особенно при исследовании растворов, частицы компонентов которых существенно различаются по размерам и форме. В этой главе рассмотрены теория регулярных растворов, решеточные и ячеечные модели («свободного объема», строго регулярных растворов, растворов полимеров в мономерах и т. д.).

Специальное внимание уделено различным вариантам теории ассоциативных равновесий, а также концепции локального состава и групповым моделям раствора.

Шестая глава посвящена некоторым вопросам распространения методов теории молекулярных растворов на более сложные системы (поверхностный слой раствора, жидкие кристаллы, дисперсные системы).

Книга Н. А. Смирновой сочетает широту охвата многих задач теории растворов с глубиной изложения и, безусловно, будет полезна широкому кругу физикохимиков, интересующихся проблемами теоретического описания термодинамики и строения растворов.

В. А. Гейдерих

Рецензия на книгу «КЕРАМИЧЕСКИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ» 86. РОЛЬ ПОВЕРХНОСТЕЙ РАЗДЕЛА ФАЗ» (Ceramic Microstructures '86. Role of Interfaces/Ed. by J. A. Pask, A. G. Evans. N. Y.—L.: Plenum Press, 1987)

Рецензируемое издание представляет собой сборник трудов 22-й Университетской конференции по керамике и Международного симпозиума по материаловедению, состоявшихся в июле 1986 г. в Университете Беркли, Калифорния (США). Данный симпозиум — третий по счету в ряду международных симпозиумов, посвященных керамическим микроструктурам, которые происходят раз в десять лет и привлекают к участию ведущих ученых мира, занимающихся исследованием керамических материалов. Два первых симпозиума, состоявшихся в 1966 и 1976 годах, были посвящены вопросам исследований, производства и практических применений керамик. Основное внимание симпозиума 1986 года было посвящено поверхностным эффектам, играющим существенную роль при формировании микроструктуры керамик. Широкий круг вопросов, рассмотренных на симпозиуме, отражают основные разделы, представленные в книге:

- конструирование структуры материалов,
- характеристики микроструктур,
- характеристики поверхностей керамик,
- характеристики выделения примесей,
- характеристики межфазных поверхностей раздела,
- развитие микроструктур,
- агломерирование,
- электрические свойства,
- механические свойства керамик.

Понятие микроструктуры понимается организационным комитетом симпозиума и редакторами книги в самом широком смысле и подразумевает, по существу, детальное описание проблем синтеза, а также химических и физических свойств разнообразных керамик и их поверхностей. В книге содержатся как обзорные доклады, охватывающие достижения последнего десятилетия в области науки и технологии керамик, так и результаты оригинальных исследований, выполненных с использованием самых современных физико-химических методов. В трудах конференции рассматриваются применение новых методов исследования, развитие все более сложных моделей микрокристаллов, природа и роль межфазных поверхностей и граница кристаллов. Особое внимание в ряде докладов уделяется производству однородных (близких к идеальным) кристаллов, обладающих необычно высокой прочностью. В статьях обсуждаются также вопросы корреляции структур керамик и их поверхностей с электрическими и механическими свойствами материалов, поверхностное сцепление различных материалов, играющее важнейшую роль в конструировании и развитии композитных материалов.

Оценивая рецензируемый сборник трудов в целом, можно отметить высокий уровень вошедших в него работ, с которыми будет интересно и полезно ознакомиться специалистам в области исследования керамик и их поверхностей.

А. В. Верное

Рецензия на книгу Посыпайко В. И., Алексеевой Е. А. «ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В БИНАРНЫХ ГАЛОГЕНИДАХ» (Posypaiko V. I., Alekseeva E. A. Phase Equilibria in Binary Halides/Ed. by H. B. Bell. N. Y.—W.—L.: IFI/Plenum, 1987)

Настоящее справочное издание представляет собой перевод части хорошо известного в Советском Союзе шеститомного справочника «Диаграммы плавкости солевых систем», вышедшего под редакцией В. И. Посыпайко и Е. А. Алексеевой в издательствах «Металлургия» и «Химия» в 1977, 1979 гг. При переводе составители справочника ограничились лишь изложением данных, касающихся фазовых диаграмм плавкости двухкомпонентных систем, составленных из галогенидов. Следует отметить, что при подготовке перевода редактором была выполнена довольно большая систематизирующая работа, касающаяся пояснительной информации. В частности, предложена классификация использованных экспериментальных методов; все данные, касающиеся сосуществующих фаз, представлены в виде таблиц, ссылки на литературные источники объединены и приведены в конце справочника. Все эти усовершенствования позволили представить информацию в более компактной форме, уменьшили объем справочника, сделали его более удобным для использования. В то же время в переводное издание не было внесено никаких изменений по существу по сравнению с указанным оригиналом.

Полнота содержащихся сведений и форма их представления позволяют надеяться, что данное справочное издание будет полезно широкому кругу специалистов, работающих в области физической химии галогенидов.

А. В. Вернов.

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Мотанов С. Г., Суханов Л. П., Гуцев Г. Л.</i> Структурные особенности и молекулярные свойства зарядовых комплексов, образующихся при введении положительных ионов в инертных газах	865
---	-----

Химическая термодинамика и термохимия

<i>Лавут Э. Г., Тимофеев Б. И., Человская Н. В., Юлдашева В. М.</i> Об увеличении точности водяного бомбового калориметра с изотермической оболочкой	877
<i>Орлова Е. В., Жванецкий И. Б., Платонов В. М.</i> Исследование множественности решения уравнения Вильсона для энтальпий смещения бинарных растворов	883
<i>Шibaев А. Ю., Пузанов Ю. В.</i> Определение энтальпий образования органических соединений методами квантовой химии. II. Обоснование приближений метода	888
<i>Горичев И. Г., Духанин В. С., Горшенева В. Ф.</i> Закономерности растворения оксидов железа в серной кислоте	892
<i>Мельниченко Ю. Б.</i> Критическая изотерма раствора ${}^3\text{He} - \text{CO}_2$	896
<i>Вальдман А. И., Панфилов Б. И., Вальдман Д. И.</i> Определение кинетических и термохимических параметров последовательных реакций микрокалориметрическим методом	901
<i>Маврин А. А., Милетич М., Коробов М. В., Змбов К., Сидоров Л. Н.</i> Масс-спектральное термодинамическое исследование отрицательных ионов оксифторидов фосфора	906

Химическая кинетика и катализ

<i>Голубчиков О. А., Кувшинова Е. М., Коровина С. Г., Семейкин А. С., Сырбу С. А., Березин Б. Д.</i> Кинетика координации циклофанового и линейного димеров порфиринов ацетатами Cu, Zn и Cd	912
<i>Жизневский М. В., Старчевский В. Л., Дебен Б., Мокрый Е. Н.</i> Изучение процессов окисления органических соединений в поле ультразвуковых волн. V. Ультразвуковая активация гетерогенных катализаторов парофазного окисления	919
<i>Реутский В. В., Старчевский В. Л., Мокрый Е. Н.</i> Изучение процессов окисления органических соединений в поле ультразвуковых волн. VI. Каталитический распад гидропероксида циклогексила	924
<i>Горбаткина И. Е., Хусид Б. Л., Коновальчиков Л. Д., Нефедов Б. К., Чукин Г. Д., Опекунов В. Н.</i> Физико-химические свойства высококремнеземных цеолитов ЦВН	928

Физическая химия растворов

<i>Гуриков Ю. В.</i> Растворы как многоуровневые физико-химические системы	934
<i>Голуб Н. В., Юрکشович Т. Л., Капуцкий Ф. Н.</i> Влияние водно-спиртовых растворителей на кислотно-основные свойства целлюлозного полиамфолита	941
<i>Любимов С. Л.</i> Правило Таммана — Гибсона и уравнение состояния неводных растворов электролитов	946

<i>Скачко В. П., Моисеев И. П., Гащук М. Д., Паздерский Ю. А.</i> Функция кислотности растворов сильных кислот в ледяной уксусной кислоте	951
<i>Перельгин И. С., Валеева А. А.</i> Ион-ионные и ион-молекулярные взаимодействия в растворах перхлората и тиоцианата лития в бинарном растворителе этилацетат – тетраметилсульфон	955

Строение вещества и квантовая химия

<i>Журавлев В. И., Литинская В. В., Литинский Г. Б.</i> Диэлектрические свойства смесей полярных жидкостей. Смесевые корреляционные факторы Винкельмана	961
<i>Хоштария Д. Э., Бердзенишвили Н. О.</i> Инфракрасное поглощение, связанное с фононно-стимулируемым переносом протона между молекулами имидазола и пиридина в концентрированных подкисленных водных растворах	966
<i>Кибрик Г. Е., Козлов Э. С., Кюнцель И. А., Мокеева В. А., Поляков А. Ю., Соифер Г. Б.</i> Позиционный обмен атомов хлора в молекулах кристаллических арилтетрахлорфосфоранов по данным ЯКР и ЯМР	971

Физическая химия поверхностных явлений

<i>Кох И. Г., Воздвиженский В. Ф., Бабенкова Л. В.</i> ИК-спектроскопические и термодесорбционные исследования состояния водорода на образцах Pd/Al ₂ O ₃	978
<i>Бельков В. М.</i> Пьезоэлектрический метод определения изотерм адсорбции газов пористыми телами при больших давлениях в широком интервале температур. II. Технология нанесения адсорбента на резонатор. Априорные погрешности метода	984
<i>Няура Г. А., Малинаускас А. А.</i> Исследование адсорбции феназина на медном электроде методом гигантского комбинационного рассеяния	990
<i>Андреев В. П., Казакова Л. Б., Рейфман Л. С.</i> О влиянии длительности процесса экспозиции на характеристики гидродинамического проточного фракционирования	998
<i>Волков В. И., Салдадзе Г. К., Тагирова Р. И., Кропотов Л. В., Хуцишвили В. Г., Шапегько Н. Н.</i> Изучение состояния и диффузионной подвижности воды в ионообменных мембранах МК-40 методом ядерного магнитного резонанса	1005
<i>Регамосо Рожас М., Павлова Л. Ф., Ягдовский В. Д.</i> Реакционная способность различных форм кислорода, сорбированного серебром	1012
<i>Лобза Г. В., Афолина Г. Г., Лагышева Л. Е., Копылов С. Э., Ченеу В. В.</i> Влияние ионного обмена и термообработки на структурные характеристики и активность высококремнеземных цеолитов	1017
<i>Кавецкий В. Н., Бублик Л. И.</i> Применение тонкослойной хроматографии для определения дипольного момента органических соединений	1021
<i>Аранович Г. Л.</i> Уравнение состояния полимолекулярного адсорбционного слоя	1025

Биофизическая химия

<i>Мышкин А. Е., Шарпаты В. А.</i> Превращение свободных радикалов, образующихся при низкотемпературном γ -радиолизе водных растворов гемоглобина, в процессе термоотжига	1030
<i>Бабушкина Т. А.</i> Изучение влияния некоторых комплексонов на динамическую структуру везикул лецитина методом протонного магнитного резонанса	1037

Прочие вопросы физической химии

<i>Нипан Г. Д., Гринберг Я. Х., Лазарев В. Б., Зельвенский М. Я.</i> Тензиметрическое сканирование отклонения от стехиометрии в диарсениде кадмия	1042
<i>Угровов В. В., Максимычева М. А., Золотарев П. П.</i> Теория проточного фракционирования в коаксиальном канале	1048

<i>Сколис Ю. Я., Киценко С. В.</i> Термодинамические свойства купратов иттрия и иттербия	1132
<i>Архипова Е. Ю., Димитров Л. Д., Калашикова Е. В., Петрова Р. С., Щербакова К. Д.</i> Хроматоскопическое исследование структуры молекулы циклобутана	1133
<i>Ермаков А. А., Коньшин Ю. А.</i> Влияние физико-химических параметров на интенсивность спонтанной межфазной конвекции при массопередаче в системе жидкость — жидкость	1136

Рецензии

<i>Гейдерих В. А.</i> Рецензия на книгу Н. А. Смирновой «Молекулярные теории растворов»	1140
<i>Вернов А. В.</i> Рецензия на книгу «Керамические микроструктуры» 86. Роль поверхностей раздела фаз	1141
<i>Вернов А. В.</i> Рецензия на книгу Посыпайко В. И., Алексеевой Е. А. «Фазовые равновесия в бинарных галогенидах»	1142

Краткие сообщения

Красовский В. Г., Боровков В. Ю., Стеценко В. Я., Викулова Н. К., Казанский В. Б. Изучение активных центров поверхности кремнеземных микросфер методом ИК-спектроскопии в диффузно-рассеянном свете	1054
Галас О. В., Любимов С. Л., Чурагулов Б. Р. Компрессия водных растворов бромида натрия в интервале температур 298–363 К и давлений до 200 МПа	1057
Нигметова Р. Ш., Шпакова С. Г., Ибрагимова Р. Р. Термодинамика разбавленных растворов металлов в ртути	1058
Белова В. М., Рубцова Е. А., Лонский Э. С., Карасева Н. С., Некрасов Л. И. Активированное окисление кремния. II. Влияние температуры и концентрации кислорода	1061
Баскаков В. Я., Баскакова В. Б. Термодинамическая устойчивость метана	1065
Баскакова В. Б., Баскаков В. Я. Термодинамическая устойчивость и поверхностное натяжение метана	1068
Загайнов В. М., Северюгин В. А., Алексеева С. И., Емельянов М. И. Самодиффузия молекул воды в водных растворах электролитов	1071
Евтушенко И. А. Электростатический механизм стабилизации микропузырьков. I. Расчет электростатического давления	1074
Магиясевич А. М., Карасева Т. А. Электронная проводимость $\text{HSbO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	1077
Монаenkova А. С., Тифлова Л. А., Горюшкин В. Ф. Энтальпия образования иона диспрозия в бесконечно разбавленном водном растворе	1079
Тифлова Л. А., Монаenkova А. С., Горюшкин В. Ф. Энтальпия образования иона гадолиния в бесконечно разбавленном водном растворе и безводного хлорида гадолиния	1082
Варенцов Е. А., Хрусталеv Ю. А., Храпаль В. М. Электрофизические явления при разрушении молекулярных органических кристаллов	1084
Балашев К. П. Изотопный эффект водорода в фотостимулированных процессах с участием хлоро- и бромтетрааминов платины (IV)	1087
Миргород Ю. А. Развитие внутренней неустойчивости с изменением концентрации дифильных электролитов в водных растворах	1089
Богова В. И., Филалов Б. С. Влияние азота на распределение активных центров и электрофизические параметры в пламени смеси пропан – бутан – воздух	1091
Маркьян Г. Л., Мотин Н. В., Фионов А. В., Разумеева А. Е., Лунина Е. В. Акцепторные свойства ионов церия (IV) на поверхности силикагеля	1095
Ромашов Л. В., Багдасарьян Х. С. Кинетика геминальной рекомбинации в вязкой среде. Влияние магнитного поля	1098
Семин В. Н. Спинодальный распад расслаивающихся растворов. II. Стадия образования модулированной структуры	1099
Семин В. Н. Спинодальный распад расслаивающихся растворов. III. Влияние скорости закалки	1102
Магомедов М. Н. Потенциал взаимодействия атомов в алмазе	1106
Коренчук Н. М., Прач П. И., Тищенко И. А. Расчет параметров взаимодействия в квазибинарных системах на основе германия и кремния	1107
Псаров А. В., Концешевская Г. А., Плюто Ю. В., Чуйко А. А. Изучение строения хромоксидного слоя, синтезированного на поверхности пирогенного кремнезема методом молекулярного наслаивания	1109
Фролов Ю. Г., Сталюгин В. В. Термодинамика смещения бинарных изопиестических растворов электролитов с общим ионом	1112
Шилов А. Л. О факторах равновесия в гидридных системах	1114
Шилов А. Л., Паdурец Л. Н., Соколова Е. И., Кост М. Е., Кузнецов Н. Т. Теплоты фазовых переходов порядок – беспорядок в гидридных системах	1116
Колотухин Э. В., Тягунов Г. В., Николаев Б. В., Баум Б. А. О кинетическом режиме процесса релаксации структуры многокомпонентного металлического расплава	1118
Любимов С. Л. О взаимосвязи плотности и сжимаемости водных растворов электролитов	1121
Сидоров О. Ю., Валишев М. Г., Ермаков А. Ф., Есин Ю. О., Гельд П. В. Энтальпия образования интерметаллических соединений $\text{Fe}_{0,75}\text{Y}_{0,25}$, $\text{Co}_{0,75}\text{Y}_{0,25}$, $\text{Ni}_{0,5}\text{Y}_{0,5}$ и $\text{Cu}_{0,5}\text{Y}_{0,5}$	1123
Кольцов Н. И., Алексеев Б. В. К определению числа стационарных экспериментов для нахождения параметров кинетических моделей каталитических реакций	1125
Лебедев Ю. Я. Экстремальная зависимость характеристик движения хроматографической зоны от скорости элюции и дисперсности пористого материала	1128

К СВЕДЕНИЮ ЧИТАТЕЛЕЙ И АВТОРОВ

Редколлегия «Журнала физической химии» принимает в печать статьи трех типов:

1. Крупные работы, обобщающие результаты исследований в основных разделах физической химии; эти статьи могут быть как заказными, так и инициативными; размер таких статей устанавливается по договоренности с редколлекцией.

2. Оригинальные научные статьи в любой области физической химии, представляющие общий физико-химический интерес; при приеме таких статей редколлегия будет учитывать наличие специализированных журналов («Электрохимия», «Кинетика и катализ», «Журнал структурной химии», «Высокомолекулярные соединения», «Коллоидный журнал» и др.); объем этих статей не должен превышать 11 машинописных страниц.

3. Краткие сообщения (объемом не более 6 машинописных страниц), содержащие оригинальные результаты, требующие быстрой публикации и удовлетворяющие требованиям, сформулированным в пункте 2.

Учитывая возможность сотрудников всех научно-исследовательских и учебных учреждений депонировать статьи в ВИНТИ с публикацией аннотаций в бюллетене ВИНТИ, редколлегия статьи для депонирования не принимает.

Редколлегия «Журнала физической химии» напоминает, что в течение года публикуются не более четырех статей одного и того же авторского коллектива, освещающих вопросы определенного научного направления.

ВНИМАНИЮ АВТОРОВ

В связи с новым Положением об отмене авторской правки и требованиями стандартов вводятся новые правила оформления статей.

Статьи, присланные без соблюдения этих правил, к рассмотрению не принимаются.

1. Статьи должны быть тщательно отредактированы и оформлены. Материал излагается в наиболее сжатой форме, объем статьи не должен превышать 11 страниц машинописного текста. В этот объем входят: текст, таблицы, библиография, подрисуночные подписи и 5 рисунков (включая а, б, и т. д., т. е. рис. 1а и 1б считаются за 2 рисунка, 3 рисунка по объему приравниваются к странице текста).

2. Объем рукописей, направляемых в раздел «Краткие сообщения», не должен превышать 6 стр. машинописного текста. Статьи аспирантов, содержащие результаты диссертационной работы, публикуются вне очереди только в том случае, если они оформлены для раздела «Краткие сообщения».

3. В редакцию представляются два экземпляра статьи (один из них обязательно первый). В конце статьи ставятся подписи авторов. К статье на отдельной странице прилагаются данные авторов (фамилия, имя и отчество с указанием полного почтового адреса с индексом и домашним и служебным телефонами). Кроме того, авторский коллектив должен указать лицо, с которым редакция будет вести переговоры и переписку.

4. К статье прилагается отпечатанный на машинке реферат в 2-х экземплярах, предназначенный для передачи в РЖХим. Этот реферат не входит в объем статьи.

5. Текст статьи печатается без помарок и вставок на белой бумаге обязательно на непортативной машинке через два интервала на одной стороне листа стандартного размера, с полями 4 см с левой стороны. На странице не более 28–30 строк по 60–65 знаков в строке. В тексте нельзя делать рукописные вставки и вклейки. Страницы нумеруются по порядку без литерных наращений (т. е. 7, 8, и т. д., а не 7, 7а и т. д.).

6. Каждая таблица должна быть напечатана на отдельной странице. Подписи под рисунками, а также список литературы печатаются на отдельной странице. Нельзя повторять одни и те же данные в тексте, таблицах и рисунках.

7. В списке литературы ссылки на неопубликованные работы не допускаются. В тексте ссылки обозначаются порядковой цифрой в квадратных скобках.

8. Рисунки должны быть выполнены на белой бумаге или кальке тушью. В тексте обязательно указать место для рисунков, вынося номер рисунка на поле. На обороте каждого рисунка должны быть поставлены фамилии авторов, название статьи, страницы, к которой относится рисунок.

9. Химические и математические формулы и символы в тексте должны быть вписаны четко и ясно от руки. Следует избегать громоздких математических обозначений, применяя, например, дробные показатели степени вместо корней, а также \exp — для экспоненциальной зависимости. Занумерованные формулы обязательно выключаются в красную строку, номер формулы ставится у правого края страни-

цы. Желательно нумеровать лишь те формулы, на которые имеются ссылки. Подстрочные и надстрочные индексы и степени следует отмечать карандашом дугами снизу и сверху: R^z , $r_{\hat{n}}$.

10. Греческие буквы нужно подчеркивать красным карандашом, векторные величины – синим (без стрелки над буквой), буквы латинского рукописного шрифта следует отмечать на полях (например, \mathcal{J} рукоп.), на поля необходимо выносить также математические знаки (например, $<$, \wedge , \emptyset).

Во избежание ошибок следует четко обозначать прописные (заглавные) и строчные буквы латинского и греческого алфавита, имеющие сходные начертания (С, с; К, к; Р, р; О, о; S, s; U, u; V, v и т. д.), буквы I (i) и J (j), букву I и римскую единицу I, а также арабскую цифру 1 и римскую I, | (вертикальная черта), 1 и штрих в индексах, I (латинское эль) и e. Прописные буквы подчеркивают карандашом двумя черточками снизу (C), а строчные – сверху (c).

Математические символы типа sin, sh, Re, lim, inf, lg, min, exp, ноль, а также химические элементы необходимо отмечать квадратной скобкой снизу (например, lg 1=0, Fe).

Следует избегать знаков типа \sim (волна), \circ (кружок). Сокращения соединений, научных терминов и выражений, кроме общественных (ЭПР, ЭДС и т. д.) не допускаются.

11. Не следует употреблять сокращенных слов, кроме общепринятых (т. е. и т. п. и т. д.). Надлежит придерживаться следующих сокращений: килограмм – кг; грамм – г; грамм-молекула – моль; метр – м; дециметр – дм; сантиметр – см; миллиметр – мм; квадратный сантиметр – см²; кубический сантиметр – см³; орто-, мета-, пара – о-, м-, п-; нормальный – н., децинормальный – 0,1 н., молярный – М, температура кипения – т. кип., температура плавления – т. пл.

12. Редакция публикует только завершённые работы, поэтому вопрос о числе сообщений в серии в каждом конкретном случае решается Редколлегией журнала.

13. Подготовленный к набору оригинал статьи высылается автору на визирование. Все исправления вносить мягким простым карандашом. Проверенный и исправленный текст и рисунки подписать карандашом «В печать» и расписаться (в тексте – в верхнем правом углу первой страницы, на рисунках – на обороте).

14. В случае направления автору статьи для согласования внесенных редакцией изменений сохраняется первоначальная дата поступления статьи в редакцию при условии, если статья возвращается в редакцию не позднее чем через три месяца.

Редакция высылает автору бесплатно 25 отдельных оттисков статьи и 5 оттисков кратких сообщений.

Схема построения статьи для журнала

УДК (в левом углу)

Заглавие статьи

Авторы (Фамилия И. О.)

Аннотация статьи

Содержание статьи

Подписи к рисункам (на отдельной странице)
Литература (на отдельной странице)

Институт
(левый край)

Поступила в редакцию
25.X.1980

Образец оформления списка литературы (следует обратить внимание на расположение инициалов авторов и знаки препинания):

КНИГИ

Петров Н. И., Лифшиц К. Л. Заглавие (обязательно полное). 4-е изд. испр. и доп. М.: Наука, 1962. С. 222.
Быков В. М. Назв. книги. М.: Медгиз, 1954. С. 48.
Физическая химия/Под ред. Я. И. Герасимова. М.: Наука, 1970. С. 170–175.

ДИССЕРТАЦИИ

Петров К. М. Назв. диссертации: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: Ин-т, 1962. 49 с.
Иванов Л. С. Назв. диссертации: Дис. ... докт. физ.-мат. наук. М.: Ин-т, 1967. 190 с.

СТАТЬИ

Реутов Н. К., Кан Т. В. // Назв. журнала (сокращенное, без кавычек). 1987. Т. 61. № 3. С. 834.

АВТОРСКОЕ СВИДЕТЕЛЬСТВО

Симонов Ю. М., Суворов Н. В. Название: А. с. 163514 СССР // Б. И. 1986. № 16. С. 44.

ДЕПОНИРОВАНИЕ

Иванов А. И. Адсорбция водорода на платиновых металлах. М.: 1984. 24 с.— Деп. в ВИНТИ 27.09.84, № 18391.

Редакционная коллегия:

**Л. А. БЛЮМЕНФЕЛЬД, А. Л. БУЧАЧЕНКО, И. П. ГРАГЕРОВ,
В. В. ГРОМОВ, В. М. ГРЯЗНОВ, Л. В. ГУРВИЧ, Д. Г. КНОРРЕ,
А. Н. КОРНИЛОВ, Г. А. КРЕСТОВ, В. Б. ЛАЗАРЕВ, И. А. МЯСНИКОВ,
Л. И. НЕКРАСОВ, Л. А. НИКОЛАЕВ, Ю. А. ПЕНТИН, О. М. ПОЛТОРАК,
К. И. САКОДЫНСКИЙ, А. П. СИМОНОВ, А. Е. ШИЛОВ, В. И. ШИМУЛИС**

Главный редактор **В. М. ГРЯЗНОВ**

Заместители главного редактора

Л. А. БЛЮМЕНФЕЛЬД, И. А. МЯСНИКОВ, Ю. А. ПЕНТИН

Ответственный секретарь **Л. А. НИКОЛАЕВ**

Адрес редакции:

103064, Москва, ул. Обухова, 10, НИФХИ им. Л. Я. Карпова.

Тел. 227-00-14, доб. 29-28

Зав. редакцией *Н. М. Беленкина*

Технический редактор В. П. Набогова

Сдано в набор 24.01.89	Подписано к печати 10.03.89	Т-00355	Формат бумаги 70×100 ^{1/16}
Высокая печать	Усл. печ. л. 23,4	Усл. кр.-отт. 44,4 тыс.	Уч.-изд. л. 26,7 Бум. л. 9,0
	Тираж 1886 экз.	Зак. 2515	Цена 3 р. 30 к.

Адрес редакции: 103064, Москва, ул. Обуха, 10, НИФХИ им. Л. Я. Карпова
Тел.: 227-00-14, доб. 29-28

2-я типография издательства «Наука», 121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 6

Госстандартом СССР утверждены таблицы стандартных справочных данных «УГЛЕВОДОРОДЫ МЕТАНОВОГО РЯДА (CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10}). ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ». ГСССД 115-88/Байдаков В. Г., Сулла И. И., Скрипов В. П. М.: Изд-во стандартов, 1988.

Таблицы разработаны Отделом физико-технических проблем энергетики Уральского отделения АН СССР.

В таблицах представлены данные по поверхностному натяжению метана, этана, пропана, изобутана и *n*-бутана в диапазоне температур от тройной точки до близких к критической. Таблицы получены совместной обработкой наиболее достоверных экспериментальных данных с учетом их статистических весов. Приведено аппроксимирующее уравнение. Средняя квадратичная погрешность рекомендуемых значений поверхностного натяжения 0,5% при низких температурах и 1,5—2,0% вблизи критической точки.

Применение стандартных справочных данных обязательно во всех отраслях народного хозяйства.

Заказы просим направлять по адресу: 127410 Москва, Путевой проезд, 2, Магазин стандартов, тел. 481-33-01.