

ISSN 0044-4537

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ЖУРНАЛ  
ФИЗИЧЕСКОЙ  
ХИМИИ

ТОМ

65

ВЫПУСК

3



«НАУКА»

1991



АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ЖУРНАЛ

ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Основан в январе 1930 года

Выходит 12 раз в год

Том 65

Март 1991

Вып. 3

Москва

«Наука»

УДК 536.7

© 1991 г.

*Колесов В. П., Сидоров Л. Н.*

**ТЕРМОХИМИЧЕСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ  
МОСКОВСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА  
ИМ. М. В. ЛОМОНОСОВА  
(К СТОЛЕТНЕМУ ЮБИЛЕЮ)**

Термохимическая лаборатория Химического факультета МГУ, основанная в 1891 г. В. Ф. Лугининым, отмечает свое столетие. Это первая термохимическая лаборатория в России, первая научная лаборатория кафедры физической химии Химфака МГУ и до сих пор, вероятно, самая крупная термохимическая лаборатория в Советском Союзе. Лаборатория с богатыми традициями, в которой работали такие ученые, как И. А. Каблуков, В. И. Вернадский, В. В. Свентославский, М. М. Попов, С. М. Скуратов, Г. Л. Гальченко; обучались А. Н. Несмеянов, А. В. Новоселова, Я. И. Герасимов, К. В. Топчиева и другие известные химики. Лаборатория, для которой всегда был характерен высокий творческий потенциал, экспериментальное мастерство, стремление к разработке и совершенствованию калориметрической аппаратуры, к получению термохимических данных высокой точности.

Научная деятельность В. Ф. Лугинина за границей, где он длительное время работал в лабораториях Реньо, а затем Бергло, описана в ряде статей [1–5]. В 1889 г. Лугинин возвратился в Россию и начал работу в Московском университете — сначала в лаборатории В. В. Марковнико-

ва, а затем основал на собственные средства термохимическую лабораторию. В «Историческом очерке химии в Московском университете» [3] В. В. Марковников пишет: «...в 1890 г. В. Ф. Лугинин окончательно возвратился в Россию и был принят в число приват-доцентов Московского университета. Благодаря содействию проф. Столетова... ему было отведено обширное помещение, которым до того времени пользовались лишь для склада испорченных инструментов. Владимир Федорович, отчасти с помощью от университета, превратил это помещение в прекрасную лабораторию... С 1891 г. термическая лаборатория В. Ф. Лугинина помещается в так называемом новом здании Московского университета, что против манежа. Она состоит из длинной комнаты (12 м длины и 7 м ширины). Лаборатория снабжена газом, водой и током».

Марковников приводит также перечень приборов, которыми располагает лаборатория. Это большой термометр Шапюи из Международного бюро мер и весов, приборы для реализации точек 0 и 100° С, термометры Бодена, два калориметра для определения теплоемкостей, паровой и ледяной калориметры, два калориметра для определения скрытой теплоты испарения жидкостей (один из них платиновый), калориметр для определения теплот нейтрализации (платиновый) и т. д. Большая часть калориметрической аппаратуры — это модели, разработанные В. Ф. Лугининым и его сотрудниками. Термометрическая аппаратура, аналитические весы, барометры и другие необходимые для работы приборы были получены В. Ф. Лугининым из лучших метрологических учреждений того времени (Международное бюро мер и весов, немецкий Рейхсанштальт) или от известных надежных фирм. Это дало возможность И. А. Каблукову сделать вывод, что по количеству и качеству аппаратуры лаборатория «заняла первое место среди термических лабораторий не только России, но и Западной Европы» [6].

Располагая таким богатым набором приборов, лаборатория получила уникальные возможности для комплексного изучения термохимических свойств. И действительно, уже из списка трудов В. Ф. Лугинина [4] видно, что в лаборатории, начиная с ее основания, проводились самые разнообразные исследования — измерения теплот растворения и теплот химических реакций (например присоединения по двойной связи), теплот испарения, теплоемкостей, теплот образования сплавов и т. д. Но наибольшее внимание в это время уделялось определению теплот сгорания органических соединений в кислороде. В начале своей научной деятельности В. Ф. Лугинин занимался, в частности, и усовершенствованием метода определения теплот сгорания в струе кислорода при атмосферном давлении [7], однако, большого развития это направление не получило. В основном же во вновь созданной лаборатории проводилось определение теплот сгорания органических соединений в калориметрической бомбе, незадолго до этого изобретенной М. Бертло. Для Лугинина данный метод не был новым — он хорошо изучил его еще в Париже, во время своей работы в лаборатории Бертло, совместно с которым он и выполнил свои первые измерения теплот сгорания в калориметрической бомбе. Создавая новую лабораторию, он нашел себе верных помощников и последователей в лице только что окончившего университет А. Н. Щукарева, а затем А. В. Зубова, «такого же бескорыстного любителя знания» [2]. Зубов продолжал определения теплот сгорания органических соединений и после Лугинина, доведя их до весьма высокой для того времени точности. Только П. В. Зубовым за время его работы в лаборатории были определены теплоты сгорания более 120 соединений,



относящихся к разным классам: углеводороды, спирты, кетоны, эфиры, циклические соединения и т. д.

Накопленный лабораторией опыт был обобщен В. Ф. Лугининым в фундаментальном труде «Описание различных методов определения теплот горения органических соединений», который вскоре был издан и на немецком языке [7]. Эта книга была прекрасным для своего времени руководством по экспериментальным приемам, используемым в термохимии. Имеющиеся в ней таблицы результатов представляют собой, по видимому, первый справочник по теплотам сгорания и образования органических соединений.

Полученный в лаборатории экспериментальный материал позволил установить и некоторые простейшие термохимические закономерности. Так, в кратком курсе термохимии [8] В. Ф. Лугинин пишет о постоянстве инкремента на группу  $-\text{CH}_2-$  в теплотах сгорания алканов, алкенов, 1-алкоголей, галогеналкилов и т. д. Были установлены также инкременты на замещение водорода бромом, иодом, карбонильной и аминогруппами. Уже тогда было обнаружено, что если принять в бензоле три связи двойными и три — одинарными, то рассчитанное значение теплоты образования бензола отличается от экспериментального на величину, существенно превышающую ошибку эксперимента — факт, оказавший большое влияние на развитие представлений о химической связи.

В дальнейшем развитие термохимической лаборатории было тесно связано с именами Н. А. Умова, И. А. Каблукова и В. В. Свентославского. Н. А. Умов руководил Термической лабораторией в течение 4 лет (до 1915 г.). В. В. Свентославский, которого Умов пригласил в 1911 г. в качестве ассистента в Термическую лабораторию, пишет: «...занятия в этой лаборатории протекали в исключительно благоприятных условиях, благодаря содействию... Николая Алексеевича Умова. Н. А. Умов положил много труда и заботы..., чтобы предоставить мне полную возможность заниматься спокойным лабораторным трудом», и далее: «В дальнейшем исключительно благоприятные условия работы не изменились благодаря проф. И. А. Каблукову, вступившему после смерти Н. А. Умова в заведование Термической лабораторией» [9].

И. А. Каблуков выполнил свои первые термохимические определения еще в период становления лаборатории, когда им совместно с В. Ф. Лугининым были измерены теплоты присоединения брома к непредельным органическим соединениям [10]. При всей широте своих научных интересов и хорошо известной многогранной деятельности И. А. Каблуков уделял постоянное внимание развитию термохимии, занимался определением теплоемкости сплавов, термохимией галогенорганических соединений. В период с 1915 по 1933 гг. он был заведующим лабораторией. Едва ли не самые теплые строки в его воспоминаниях относятся к этой лаборатории, «тихому уголку», в котором «можно было вести научные исследования в прекрасных условиях богатой технической обстановки и моральной поддержки». Перу И. А. Каблукова принадлежит учебник «Термохимия», два издания которого вышли соответственно в 1931 и в 1934 гг. [11].

Деятельность В. В. Свентославского в лаборатории термохимии продолжалось 8 лет (в 1918 г. Свентославский, поляк по национальности, был репатрирован в Польшу). За это время В. В. Свентославский широко развернул термохимические работы в лаборатории, привлекая для этого молодежь. Здесь он выполнил основную часть калориметрических измерений по теме своей докторской диссертации «Термохимическое ис-

следование диазосоединений». Результаты этого исследования были опубликованы в 1917 г. в виде книги [9].

В своей дальнейшей работе В. В. Свентославский не замыкался в рамках термохимии; вскоре он стал физикохимиком широкого профиля. О широте его интересов свидетельствует целый ряд написанных им монографий: по эбулиометрии, азеотропии и полиазеотропии, использованию каменноугольной смолы и др. Однако термохимия и в дальнейшем играла ведущую роль в научной деятельности этого выдающегося ученого. В 1927 г. в Лейпциге вышла книга В. В. Свентославского «Термохимия», составившая 7-й том известного справочника по общей химии [12], а в 1933 г. в Париже — ее французское издание [14]. Большой интерес вызвала опубликованная В. В. Свентославским «Микрокалориметрия» [13], которая и по сей день не потеряла своего значения.

Возвращаясь к исследованиям, выполненным В. В. Свентославским в термохимической лаборатории МГУ, следует выделить его совместную работу с тогда еще молодым студентом М. М. Поповым, которая оказалась важной вехой в развитии термохимии органических соединений. К этому времени в различных термохимических лабораториях мира уже были измерены теплоты сгорания большого числа органических соединений. Однако, как отметили Свентославский и Попов, при высокой воспроизводимости измерений, свойственной методу (даже в то время около  $\pm 0,03\%$ ), данные разных авторов расходились на значительно большую величину. Тщательный анализ причин расхождений показал, что при определении константы калориметрической системы (или по современной терминологии, теплового значения калориметра) принятым в то время способом, т. е. путем суммирования теплосумм всех составляющих его частей, необходимо вводить большое число поправок (см. [14, 15]). В то же время в сложившихся термохимических школах были приняты разные методики введения этих поправок и, что еще хуже, далеко не всегда все необходимые поправки вводились.

Свентославский и Попов предложили простой и удобный способ выхода из создавшегося положения: избрать какое-либо одно вещество в качестве эталона и установить теплоту его сгорания с максимальной точностью. Затем при определении теплот сгорания всех органических соединений в калориметрической бомбе использовать именно это вещество как эталон энергии и по теплоте его сгорания градуировать все калориметры. Предложенный способ позволял унифицировать измерения и избежать введения многочисленных поправок, из которых далеко не все могли быть определены с надлежащей точностью. В качестве такого эталонного вещества Свентославский и Попов предложили бензойную кислоту [14, 15]. Это предложение было официально внесено В. В. Свентославским на 1-й Международной конференции по химии ИЮПАК [16] и принято в 1921 г. на 2-й Международной конференции ИЮПАК [17].

Как это иногда бывает в науке, предложенный способ решения проблемы оказался шире по применению и жизнеспособнее, чем, вероятно, предполагали его авторы. Несмотря на то, что в настоящее время градуировка калориметра электрическим способом не представляет принципиальных затруднений, в подавляющем большинстве случаев тепловое значение калориметров с бомбой и сейчас определяют путем сжигания эталонной бензойной кислоты, которая специально для этой цели выпускается ведущими метрологическими институтами разных стран. Такой способ не только отличается простотой, но и имеет определенные преимущества перед электрическим, благодаря тому, что кривые изме-

нения температуры калориметра при сжигании бензойной кислоты и других органических веществ близки по форме, и это позволяет снизить уровень неисключенной систематической погрешности. В то же время высокая точность, с которой установлена энергия сгорания бензойной кислоты (погрешность не превышает  $+0,1\%$  [18]), дает возможность определять энергии сгорания и других органических веществ с приблизительно такой же точностью.

Тема работы, выполненной совместно с В. В. Свентославским, определила основное направление научной деятельности М. М. Попова, вся жизнь которого оказалась неразрывно связанной с лабораторией термохимии. В течение многих лет он был заместителем и ближайшим помощником И. А. Каблукова, а в 1934 г. стал заведующим лабораторией. Первые годы после революции и гражданской войны были трудными для Московского университета. М. М. Попов не только сохранил лугинскую лабораторию, но и многое сделал для оснащения ее новым прецизионным оборудованием. Совместно с К. Г. Хомяковым, также учеником Свентославского, он широко развернул термохимические работы, привлекая способных студентов. В это время в лабораторию пришли П. К. Широких, А. А. Бундель, С. М. Скуратов, Н. Н. Феодосьев, В. А. Холлер, которые впоследствии стали успешно работать в области термохимии.

Круг научных интересов М. М. Попова был чрезвычайно широк. Оставаясь в рамках калориметрии как основного экспериментального метода, Михаил Михайлович выполнял в термохимической лаборатории самые разнообразные работы. Им были определены теплоты сгорания в кислороде и теплоты растворения целого ряда веществ, измерена скрытая энергия деформации в сплавах, выполнен ряд работ для Всесоюзного научно-исследовательского института удобрений, теплотехнического института, Каширской ГЭС, института строительных материалов и т. д. Большой цикл работ М. М. Попова посвящен изучению энергетики смешанных кристаллов. М. М. Поповым и его учениками были определены теплоемкости и теплоты образования целого ряда смешанных кристаллов (в основном образованных галогенидами щелочных металлов), а также скорость их распада и кристаллическая структура [19, 20].

В послевоенные годы М. М. Попов активно занимается изучением термодинамических свойств соединений актинидного ряда. Под его руководством были определены теплоты образования и теплоемкости основных оксидов и галогенидов урана, плутония [21–23]; постоянная распада и средняя энергия распада трития [24]. Были разработаны промышленные образцы калориметров для определения содержания  $\alpha$ - и  $\beta$ -радиоактивных веществ по мощности тепловыделения.

М. М. Попов был талантливым экспериментатором и блестящим знатоком термохимического эксперимента. Большое внимание он уделял совершенствованию методики калориметрических измерений. Ему принадлежит идея и первая в мире конструкция калориметра с движущейся бомбой, разработанная им совместно с П. К. Широких [25]. Этот калориметр был использован ими для измерения теплот сгорания хлор- и броморганических веществ. Идея движущейся бомбы оказалась очень плодотворной, и в настоящее время калориметры с движущимися (обычно — вращающимися) бомбами часто применяются, когда необходимо путем перемешивания ускорить происходящие в бомбе процессы (например реакции восстановления или окисления). В сущности, такие

калориметры сейчас являются обязательной принадлежностью любой крупной термохимической лаборатории.

М. М. Поповым и его учениками были разработаны и построены калориметры для измерения теплоемкости при высоких (до 1200 К [26]) и низких (от 60 до 300 К [27, 28]) температурах, калориметры для определения теплот растворения солей [19], массивный калориметр [20] и ряд других приборов.

Большую роль в подготовке квалифицированных кадров термохимиков сыграла монография М. М. Попова «Термометрия и калориметрия», представлявшая собой уникальное руководство по этим областям знания и выдержавшая два издания [29].

Яркой страницей в истории лаборатории был период, когда ею руководил С. М. Скуратов (1956—1968 гг.). Человек неутомимой энергии, талантливый ученый и организатор научных работ, он уделял большое внимание переоборудованию лаборатории в связи с переездом в новое здание на Ленинских горах. Переезд в новое здание (1953 г.) не был для лаборатории просто изменением ее местоположения. Он послужил толчком для полного переоснащения лаборатории, замены устаревшего к тому времени оборудования, становления новых направлений в термохимии. В сущности, с переездом естественных факультетов Московского университета на Ленинские горы, начался новый, современный период жизни лаборатории. Большая часть сформировавшихся в середине пятидесятых годов направлений успешно развивалась, претерпевая необходимую модификацию, и в дальнейшем, когда лабораторией руководил Г. Л. Гальченко (1968—1988 гг.); почти все они сохраняются и до настоящего времени. Поэтому научные результаты, полученные в лаборатории термохимии в последние годы, будут рассмотрены ниже по каждому из основных направлений более подробно.

### Термохимия неорганических соединений

Начатые в пятидесятые годы исследования по термохимии неорганических соединений имели своей главной целью надежное установление **энтальпий образования наиболее важных веществ**, так называемых «ключевых» величин. Изучались также фазы переменного состава, растворы неорганических веществ, объекты, важные для промышленности. В этих исследованиях применялись различные калориметрические методы: определение энтальпий сгорания веществ в кислороде в калориметрической бомбе, определение энтальпий реакций при высоких температурах с предварительным подогревом исследуемых веществ, высокотемпературное хлорирование в калориметрической бомбе, определение энтальпий растворения и энтальпий реакций с растворами кислот, щелочей и т. д.

Большое значение для отработки применяемых в дальнейшем экспериментальных методик имело определение энтальпии образования оксида бора. Величина  $\Delta_f H^\circ(\text{B}_2\text{O}_3, \text{тв})$  является ключевой в термохимии соединений бора. К началу 50-х годов было предпринято много попыток определить ее экспериментально, однако, полученные результаты варьировали в интервале  $\sim 400$  кДж/моль. Работа по определению  $\Delta_f H^\circ(\text{B}_2\text{O}_3, \text{тв})$ , выполненная в лаборатории термохимии под руководством Г. Л. Гальченко, включала в себя: а) прямое определение энтальпии реакции окисления бора кислородом; б) определение энтальпии реакции бора с азотом  $\Delta_f H^\circ(\text{BN}, \text{к})$  и расчет  $\Delta_f H^\circ(\text{B}_2\text{O}_3, \text{тв})$  с использованием

теплоты сгорания нитрида бора; в) определение энтальпии реакции бора с хлором  $\Delta_f H^\circ(\text{BCl}_3, \text{г})$  и расчет  $\Delta_f H^\circ(\text{B}_2\text{O}_3, \text{тв})$  с использованием вспомогательных данных.

Для выполнения этих определений был разработан вариант бомбовой калориметрии, существенным элементом которого был нагрев компонентов реакции электрическим током в специальных микропечах до 400–550°С при окислении и хлорировании и до 1000–1300°С при азотировании бора [30]. Важнейшей задачей являлось точное измерение электрической энергии, затраченной на нагрев микропечи; с этой целью для измерений при 1000–1300°С была разработана установка с интегрирующими приборами, которую калибровали калориметрически [31]. Позднее, используя метод нагрева реагентов в бомбе, Г. Л. Гальченко с сотр. (А. Н. Корнилов, Б. И. Тимофеев, Д. А. Гедакян и др.) определили методом термического разложения энтальпию образования декаборана и методом высокотемпературного хлорирования энтальпии образования карбида и фосфида бора, а также высших хлоридов Zr, Hf и Ta.

В середине 70-х годов был изготовлен прибор для ввода в калориметр стабильной электрической мощности, который позволил существенно повысить точность измерения энергии, введенной в калориметр [32, 33], и тем самым снизить погрешность определения энтальпий образования оксидов и хлоридов прямым методом. В последние годы этот способ был использован для определения энтальпий образования  $\text{SnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{NbCl}_5$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{VCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  и др.

Во многих случаях определение энтальпий сгорания и образования неорганических соединений производилось с использованием калориметрической бомбы, но традиционным способом, без предварительного нагрева исходных веществ в микропечах. Так было выполнено термохимическое исследование окисных и карбидных фаз переходных металлов — циркония, гафния, ниобия и тантала. Необходимым этапом этой работы было определение ключевых величин — энтальпий образования высших окислов Zr, Hf, Nb и Ta [34].

Работы по определению теплот растворения и теплот реакций в водных растворах были возобновлены в лаборатории в конце 50-х годов С. М. Скуратовым и А. Ф. Воробьевым. Постановка этих исследований имела основной целью привлечение термохимии водных растворов для определения ключевых величин энтальпий образования кристаллических (а иногда и газообразных) неорганических соединений. В дальнейшем эти работы развились в фундаментальное исследование термохимических свойств растворов электролитов. А. Ф. Воробьевым была обоснована целесообразность использования в термохимической практике стандартных энтальпий образования ионов в бесконечно разбавленном растворе как ключевых величин в термохимии определенных классов соединений [35, 36].

К настоящему времени определены энтальпии образования ~20 ионов ( $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Nd}^{2+}$ ,  $\text{Gd}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Lu}^{3+}$  и др.). На основании найденных значений  $\Delta_f H^\circ$  ионов с использованием измеренных в лаборатории энтальпий реакций в водных растворах, а также энтальпий растворения и разбавления были определены образования многих галогенидов и оксидов ( $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgI}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{NdCl}_3$ ,  $\text{GdCl}_3$ ,  $\text{DyCl}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  и др.).

Начиная с 1970 г., в лаборатории были развернуты работы по определению энтальпий растворения электролитов (галогениды, перхлораты, хлораты щелочных и щелочно-земельных металлов, хлориды лантаноид-

дов) в тяжелой воде, неводных и смешанных растворителях. Интерес к этим растворителям объяснялся, с одной стороны, их широким вовлечением в сферу хозяйственной деятельности, а с другой — необходимостью развития теории жидкого состояния. Кроме  $D_2O$ , в качестве растворителей использовались: диметилсульфоксид (ДМСО), формамид (ФА), диметилформамид (ДМФА), пропиленкарбонат (ПК), сульфолан (СЛ), а также водно-органические смеси во всем интервале их составов [37, 38]. В этих растворителях была изучена зависимость энтальпии растворения от состава в  $\sim 50$  системах.

При изучении термодимических характеристик электролитов в неводных и смешанных растворителях получили развитие «метод расчета сольватных оболочек ионов на основе калориметрических данных» [39] и «метод разностей в энтальпиях переноса», который позволяет существенно повысить надежность получаемых результатов и сократить объем экспериментальной работы при исследовании растворов электролитов в неводных и смешанных растворителях за счет перекрестной проверки данных, найденных в независимых сериях опытов [40].

Исследования в области термодимических растворов потребовали разработки новых конструкций калориметров повышенной точности. Для измерения энтальпий реакций, сопровождающихся выделением газообразных продуктов, в начале 60-х годов был изобретен герметичный адиабатический калориметр малого объема [41]. В дальнейшем в лаборатории были изготовлены герметичные калориметры, в которых осуществлялось перемешивание калориметрической жидкости либо покачиванием сосуда [42, 43], либо при помощи магнитной мешалки [44].

### Термодимика органических соединений

Исследования в области термодимических органических соединений были возобновлены в лаборатории после второй мировой войны С. М. Скуратовым и сотр. Эта работа началась в 50-х годах с создания новой калориметрической аппаратуры. Так, С. М. Скуратовым была сконструирована самоуплотняющаяся калориметрическая бомба «перевернутого» типа; в это же время была разработана новая модель высокочувствительных ртутных термометров, предназначенных специально для калориметрических измерений [45, 46]. Был введен и еще целый ряд усовершенствований в методику, в частности резко улучшено термостатирование оболочки калориметра. Новая аппаратура, в принципе мало отличающаяся от современной, позволила существенно повысить точность определения энергий сгорания. Это дало возможность обнаруживать и изучать весьма тонкие энергетические эффекты (взаимное влияние атомов и групп атомов, различие в свойствах изомеров и т. д.) — начался современный этап исследования термодимических свойств органических соединений.

Предложенная С. М. Скуратовым конструкция стационарной калориметрической бомбы оказалась очень удачной. Она получила широкое распространение и до сих пор используется во многих лабораториях Советского Союза, где производятся определения энергий сгорания. Дальнейшая модификация аппаратуры и методики измерения энергий сгорания органических соединений в калориметрах со стационарными бомбами состояла в совершенствовании средств измерения температуры (замена ртутных термометров на термометры сопротивления и повышение точности измерения температуры до  $\sim 5 \cdot 10^{-5}$  К), техники проведения

калориметрического опыта и аналитической части термохимического эксперимента [47—49].

В середине 50-х годов исследования в области термохимии органических соединений были в основном направлены на измерение энергий сгорания лактамов, алифатических аминокислот, циклических формалей, разветвленных алканов. Большой интерес представляло изучение термодинамических свойств лактамов и их N-замещенных с точки зрения способности этих соединений к полимеризации. Обнаружено, что N-метилзамещенные лактамы при том же числе членов в цикле имеют меньшие значения  $\Delta H$  полимеризации по сравнению с незамещенными [50, 51]. К этим работам тесно примыкает исследование аминокислот жирного ряда с аминогруппой в различных положениях, а также других соединений, содержащих amino- и карбоксильную группы. Анализ результатов не выявил значительного энергетического взаимодействия в молекуле, передаваемого по цепи. Обнаружено лишь постоянство разностей  $\Delta_c H^\circ$  для «четных» и «нечетных» гомологов в кристаллическом состоянии [52].

Определение  $\Delta_c H^\circ$  циклических формалей дало возможность установить, что их энергии напряжения ( $E_n$ ) убывают в ряду  $8 > 5 > 7 > 6$ . Исследования равновесия мономер — полимер показали, что способность циклических формалей к полимеризации практически определяется величиной  $E_n$  [53].

Измерение  $\Delta_c H^\circ$  разветвленных алканов было предпринято с целью определения поправки на энергию взаимодействия метильных групп четвертичных атомов углерода, разделенных одной метиленовой группой, которое не учитывалось константами аддитивной схемы, предложенной В. М. Татевским для расчета  $\Delta_c H^\circ$  и  $\Delta_f H^\circ$  углеводородов. Экспериментальные данные, полученные для пяти углеводородов [54], позволили определить величину этой поправки.

Особенно большое внимание уделялось исследованию циклических соединений. М. П. Козиной с сотр. были определены стандартные энтальпии сгорания и образования для ~100 веществ (насыщенные углеводороды с одним циклом и разнообразными заместителями, бициклические и полициклические углеводороды, насыщенные и ароматические циклические соединения, кислород- и азотсодержащие циклы и т. д.). Особый интерес к термодинамике циклических соединений определялся в основном двумя причинами: 1) высокой удельной энергией сгорания ряда веществ, принадлежащих к этому классу и 2) специфическими термодинамическими закономерностями, которые характерны для циклических соединений, но до сих пор еще мало изучены (среди них соединения с малыми циклами оказались особенно интересными).

Накопленный материал позволил сделать целый ряд выводов относительно характерных особенностей в изменении  $\Delta_c H^\circ$  и  $\Delta_f H^\circ$  циклических соединений, изменении  $E_n$  одних и тех же циклов в разных структурах и при различных замещениях и т. д. Так, например, установлено, что  $E_n$  в циклопропане и его метил- и 1,1-диметилзамещенных практически одинаковы. В метилзамещенных бицикло(2,2,1)гептана (норборнана), напротив, величины  $E_n$  зависят от положения групп  $\text{CH}_3$ . Энтальпия образования 7,7-диметилнорборнана на 27 кДж/моль выше, чем у 1,4-диметилнорборнана; значения  $E_n$  этих соединений соответственно выше и ниже, чем  $E_n$  незамещенного норборнана на 12—13 кДж/моль [55]. Величины  $E_n$ , полученные для изомерных ненасыщенных соединений норборнана, показали, что наиболее устойчив изомер с экзоциклической двойной связью в положении 2. Введение внутрициклической (эндо-)

двойной связи в жесткий вследствие структурных особенностей цикл норборна, напротив, приводит к значительному увеличению  $E_n$  [56].

Влияние кислородсодержащих функциональных групп (например  $\begin{array}{l} \diagup \\ \text{C=O} \\ \diagdown \end{array}$ , —ОН) на  $E_n$  бициклов, по-видимому, невелико [57].

Измерение  $\Delta_c H^\circ$  алкенил- и фенилциклопропанов, а также фенилциклопропановых кислот и их этиловых эфиров показало, что основное влияние на величину  $E_n$  триметиленового цикла оказывает фенильное кольцо. Большое значение имеет также ориентация заместителей относительно трехчленного кольца. Наибольший эффект стабилизации наблюдается в *транс*-изомерах [58].

Результаты определения  $\Delta_c H^\circ$  и  $\Delta_f H^\circ$  циклических, полициклических и алифатических соединений состава  $C_n H_m O_n N_i$  подробно рассмотрены в работе [59].

Изучение термодинамики реакций полимеризации происходило не только путем измерения энтальпий сгорания моно- и полимера, но и прямым методом, в котором непосредственно измерялась теплота полимеризации. Для этой цели С. М. Скуратовым и сотр. в 1950 г. был изготовлен двойной калориметр, который позволял изучать также и кинетику реакций полимеризации по мощности тепловыделения [60]. В 50-е годы этим методом была тщательно исследована реакция полимеризации лактамов. Было показано, например, что  $\Delta H$  этой реакции возрастает в ряду от пяти- до девятичленного лактама, а затем уменьшается до 13-членного лактама до нуля [61].

С 1974 г. в лаборатории совместно с ИНЭОС АН СССР проводится систематическое исследование термодинамики и термокинетики реакции синтеза термостойких полимеров на основе мономеров с кратными связями углерод—углерод или углерод—гетероатом. Так, были изучены реакции полициклотримеризации циановых эфиров [62], сополимеризации циановых и изоциановых эфиров с карборансодержащими эпоксидными олигомерами [63] и др.

Особое место занимает исследование термохимических свойств галогенорганических соединений. Эта работа возобновлена несколько позже, в конце 50-х годов. На первой стадии для определения стандартных энтальпий образования газообразных фтор- и фторхлорзамещенных метана и этилена были использованы два метода: измерение  $\Delta H$  реакции со щелочными металлами в калориметрической бомбе с электрической дугой [64] и измерение  $\Delta H$  сгорания в калориметрах с вращающимися бомбами [65, 66]. По мере расширения круга веществ и совершенствования экспериментальной техники значение метода сжигания в кислороде благодаря его универсальности все возрастало, и в настоящее время он стал единственным. Методика определения энергий сгорания была успешно применена для исследования таких соединений, как газообразные и летучие фреоны (например  $CF_2ClCF_2Cl$ ,  $CF_2ClCFCl_2$ ), вещества, имеющие в своем составе фтор, хлор и бром ( $CF_3CHClBr$ ,  $CF_2BrCHFCI$ ), перфторированные соединения и т. д. [67]. Предложен способ определения  $\Delta_c H^\circ$  сжиженных газов, открывающий возможности для прецизионного исследования термохимических свойств веществ, которые в газообразном состоянии не сгорают в бомбе нацело [68].

Правильность результатов, получаемых при определении энергий сгорания органических и галогенорганических веществ в калориметрах со стационарными и вращающимися бомбами, подтверждена измерением энергий сгорания вторичных стандартов и высокочистых образцов не-



которых других хорошо исследованных веществ: янтарная и *n*-хлорбензойная кислоты, *n*-гептан, циклогептан,  $\alpha$ *d*-глюкоза, бензотрифторид и др.

Большое внимание в работах лаборатории было уделено изучению термохимических свойств борорганических соединений. Систематические определения энтальпий сгорания борорганических соединений были начаты Г. Л. Гальченко и его сотр. в 60-х годах и продолжались до последнего времени. Были определены энтальпии сгорания боралкилов, кислород- и азотсодержащих соединений и т. д. Важный раздел в этих исследованиях составляет определение энтальпий сгорания и образования карборанов и их производных. Энтальпии сгорания борорганических соединений определяли в калориметрах со стационарной бомбой. Поскольку борорганические соединения, как правило, сгорают неполностью, принципиальное значение в этих исследованиях имела отработка методики сжигания веществ и анализа продуктов их сгорания. В большинстве случаев удалось добиться высокой степени сгорания, близкой к 100% [69, 70].

В 1976 г. Г. Л. Гальченко и М. В. Рехарским начато термохимическое изучение ферментативных реакций. Были исследованы окислительно-восстановительные и гидролитические реакции, а также реакции декарбокислирования, протекающие под воздействием ферментов (форматдегидрогеназа,  $\alpha$ -химотрипсин,  $\alpha$ -аспарагеназа и др.). Для определения энтальпий этих реакций были использованы два микрокалориметра фирмы ЛКБ (Швеция). Важная величина в термохимии ферментативных окислительно-восстановительных реакций — энтальпия реакции восстановления никотинамидадениндинуклеотида — была определена различными способами, с использованием как растворимого, так и иммобилизованного ферментов [71]. С 1982 г. по настоящее время основные усилия этой группы сотрудников сосредоточены на изучении гидролитических ферментативных реакций, в частности реакций гидролиза сложноэфирных, амидных, пептидных и других связей [72].

Еще одно направление, успешно развиваемое в лаборатории термохимии в последние 20 лет, состоит в изучении термодинамики испарения органических соединений. В 1970 г. Р. М. Варуценко была построена оригинальная аппаратура для прецизионного определения температурной зависимости давления насыщенного пара эбулиометрическим методом при сравнительно небольшом количестве ( $\sim 4$  см<sup>3</sup>) требуемого для опытов вещества [73, 74]. Несколько позднее, с использованием ячейки испарения фирмы ЛКБ (Швеция) была создана прецизионная калориметрическая установка для определения энтальпий испарения органических веществ при комнатной температуре [75]. Применяя эту аппаратуру, Р. М. Варуценко с сотр. исследовали зависимость давления насыщенного пара от температуры в диапазоне от 2 до 102 кПа для 90 органических веществ, измерили энтальпии испарения ряда веществ калориметрическим методом при 298 К, а также определили плотности жидкостей в интервале 288—353 К. В результате получены данные по термодинамическим характеристикам испарения исследованных веществ: нормальным температурам кипения, энтальпиям, энергиям и энтропиям испарения. На основе анализа экспериментальных данных удалось получить критические параметры и критерии подобия, т. е. исходные величины для расчета теплофизических свойств веществ в широком интервале температур [76].

## Изучение теплоемкости веществ

После Второй мировой войны в лаборатории начались работы по измерению теплоемкости при высоких температурах. В конце 40-х годов М. М. Попов и Г. Л. Гальченко построили калориметр для измерения теплоемкости порошкообразных веществ в интервале 100–700° С [26]. В этом калориметре впервые в Советском Союзе был реализован метод непрерывного ввода теплоты (сканирования), незадолго до этого предложенный Сайксом для металлических образцов. Поповым и Гальченко было показано, что метод непрерывного ввода теплоты может быть успешно использован и для измерения теплоемкости веществ с низкой теплопроводностью. Этим методом была измерена теплоемкость нескольких солей [26], а также окислов и галогенидов урана [77, 78]. Приблизительно в это же время С. М. Скуратовым и С. А. Лапушкиным был изготовлен массивный калориметр с изотермической оболочкой для измерения средней теплоемкости при температурах до 900° С [79].

Несколько позже, в начале 50-х годов, были возобновлены работы по измерению теплоемкости при низких температурах. Первый из построенных для этой цели калориметров давал возможность измерить истинную теплоемкость твердых и жидких веществ в интервале 60–300 К [28]. Позднее были изготовлены калориметры, рабочий диапазон которых в области низких температур был расширен, и измерения теплоемкости могли быть начаты от водородных (~12 К) [80] или от гелиевых температур [81]. Основная цель этих работ состояла в определении термодинамических функций веществ, в частности энтропий. Полученные величины совместно с измеренными в лаборатории энтальпиями реакций использовались для вычисления энергии Гиббса. Так, в начале 60-х годов были измерены теплоемкости незамещенных лактамов и некоторых полимеров, что дало возможность изучить способность лактамов вступать в реакцию полимеризации [82]. В дальнейшем были исследованы производные бицикло-(2,2,1)-гептана [83], фторхлорпроизводные этана и пропана [84, 85], фторированные амины, циклические перфторуглероды — перспективные кровезаменители [86]; рассчитаны энтропии этих веществ и стандартные энергии Гиббса  $\Delta_f G^\circ$ . Были также измерены теплоемкости и определены «ключевые» термодинамические функции некоторых неорганических соединений, например  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ .

Работы по измерению теплоемкости органических веществ при низких температурах включали в себя как необходимую часть изучение переходов, происходящих в исследуемых веществах ниже температуры плавления. Как известно, органические вещества довольно часто претерпевают превращения в твердой фазе, которые легко можно обнаружить по характеру кривой теплоемкость — температура. Измерения теплоемкости в области перехода нередко дают возможность классифицировать переходы; по величине энтропии перехода и плавления часто можно судить о характере процессов разупорядочения и т. д. Изучаемые переходы обычно были связаны с возникновением (или изменением) тех или иных видов молекулярного или внутримолекулярного движения в кристаллах: началом вращения молекул в узлах кристаллической решетки (образование пластических кристаллов) [83], взаимным превращением конформеров [85] и т. д. Нередко обнаруживались  $G$ -переходы, связанные со стеклованием пластических кристаллов. Представляет интерес постепенное развитие конформационной подвижности, обнаруженное в твердой фазе 1,1,2,2-тетрафтор-1,2-дибромэтана [85].

Интерпретации фазовых переходов и установлению природы соответствующих фаз очень способствовало изучение ИК- и КР-спектров соответствующих веществ до и после перехода, проведенное в лаборатории молекулярной спектроскопии Ю. А. Пентиним с сотр. [85, 87].

Из приведенного выше краткого обзора работ лаборатории за столетний период ясно, что основа научной деятельности лаборатории — это прецизионные термохимические измерения. Стремление к получению максимально точных термохимических величин, культивировавшееся в лаборатории ее основателем В. Ф. Лугининым, успешно передавалось его последователями и сохранилось до настоящего времени, отсюда большое внимание, которое всегда уделялось и уделяется в лаборатории вопросам совершенствования термохимического эксперимента. Поскольку главным экспериментальным методом термохимии остается калориметрия, совершенствование методики и аппаратуры состояло, в основном, в конструировании прецизионных калориметров различного назначения, повышении точности измерения температуры, разработке новых экспериментальных приемов. Это отражено в многочисленных публикациях (часть из которых указана выше), а также в [29, 88] и др.

С 1988 г. лабораторией термохимии руководит Л. Н. Сидоров, с его приходом связано появление в лаборатории двух новых научных направлений. Так, в 1988 г. было начато исследование термодинамических свойств высокотемпературных сверхпроводящих материалов (ВТСП): изучение области устойчивости тех или иных фаз, измерение энтальпии образования, теплоемкости, энергии Гиббса. Работа проводится с использованием двух типов калориметров: традиционного для лаборатории герметичного качающегося калориметра для определения теплот растворения при комнатных температурах и высокотемпературного калориметра Кальве фирмы «Сетарам». В первом из них определяются теплоты реакции соединений и их компонентов с соляной и хлорной кислотами. Этим методом были измерены энтальпии образования индивидуальных фаз  $\text{BaCuO}_{2+\delta}$ ,  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  и др., присутствующих в системе  $\text{Y}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$ , а также сверхпроводящей фазы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  [89].

В калориметре Кальве определяются теплоты растворения тех же, или подобных им фаз в расплаве  $2\text{PbO}\cdot\text{V}_2\text{O}_5$  при  $\sim 1000^\circ\text{C}$ . Так, например, была определена энтальпия образования купрата бария. Калориметр Кальве используется также для определения теплоемкости ВТСП в интервале 298—1000 К.

Второе из упомянутых выше направлений — исследование ионно-молекулярных равновесий методом высокотемпературной масс-спектрометрии. Эти работы начаты под руководством Л. Н. Сидорова в середине 70-х годов в лаборатории электронографии и с 1988 г. продолжают в лаборатории термохимии. В конце 70-х годов была разработана методика изучения ионно-молекулярных равновесий в камере Кнудсена, которая основана на масс-спектрометрическом измерении парциальных давлений многоатомных ионов, содержащихся в насыщенном паре труднополетучих соединений [90]. Для этой цели была построена специальная аппаратура, в частности комбинированный ионный источник [91]. В результате было зарегистрировано и исследовано большое число ранее не известных газофазных ионов сложного состава, например  $\text{KAl}_2\text{F}_8^-$  [90],  $\text{KBeMoF}_8^-$  [92] и др.

За последние несколько лет описанным выше методом было измерено сродство к электрону нескольких десятков ранее не исследованных молекул. Среди них особый интерес представляет гексафторид платины,

у которого обнаружено самое высокое из известных до сих пор значений сродства к электрону ( $7,0 \text{ эВ}$  [93]). Полученные данные позволили установить закономерности в величинах сродства к электрону тетра- и гексафторидов переходных металлов [94].

Интересным применением метода ионно-молекулярных равновесий явилась разработка способа измерения чрезвычайно низких (до  $\sim 10^{-15}$  атм) парциальных давлений атомарного и газообразного фтора (и кислорода), а также сверхнизких активностей (до  $10^{-14}$  атм) компонентов в окисдных солевых системах [95].

Одно из первых направлений, которое немало способствовало становлению метода ионно-молекулярных равновесий, состояло в изучении малоустойчивых фторидов. Еще в конце семидесятых годов Л. Н. Сидоровым [96] и К. С. Красновым [97] был поставлен вопрос о возможности существования в газовой фазе «сверхгалогенидов» — бинарных фторидов с аномально высокой степенью окисления центрального атома:  $\text{AlF}_4$ ,  $\text{BeF}_3$  и др. Работа по экспериментальному обнаружению сверхгалогенидов была предпринята М. В. Коробовым с сотр. В основном усилия были сосредоточены на поисках сверхгалогенидов переходных элементов (Co, Mn, Ni, Cu, Fe). Успеха удалось достичь, применяя методику внутренних фторирующих агентов, т. е. вводя в стандартную эффузионную ячейку вместе с исследуемым соединением вещество, разлагающееся при нагревании с выделением фтора. Наиболее эффективным фторирующим агентом оказался тетрафторид тербия, с применением которого удалось получить не известное до сих пор соединение  $\text{CoF}_4$  [98].

В последнее время предпринимаются усилия для получения в газовой фазе неустойчивых фторидов путем непосредственного фторирования атомарным фтором. Построена установка, включающая в себя масс-спектрометр, ионный источник с испарителем и генератор атомарного фтора. Есть основания полагать, что эта методика даст возможность синтезировать и исследовать еще ряд неизвестных молекул с аномальными свойствами.

Постановка в лаборатории фундаментальных научных исследований всегда привлекала к ней много желающих пройти курс обучения или экспериментальную практику. Как отмечает в своем «Историческом очерке» В. В. Марковников [3], систематическое обучение студентов в лаборатории было начато еще В. Ф. Лугининым. С тех пор подготовка высококвалифицированных специалистов-термохимиков всегда занимала видное место в работе лаборатории. В течение многих лет в лаборатории был организован спецпрактикум по термохимии для студентов Химического факультета и стажеров лаборатории; в настоящее время ряд термохимических задач входят в общий практикум по физической химии. Основу для обучения студентов, аспирантов и стажеров составляют упоминавшиеся выше монографии [7, 29], учебные пособия [6, 8, 88] и многочисленные методические разработки, например [99–101]. Выпускники лаборатории термохимии успешно работают во многих городах Советского Союза, а также в ряде зарубежных стран (Китай, Египет, Вьетнам и др.).

Имея в своем составе большое число квалифицированных термохимиков, лаборатория стала базой для осуществления ряда крупных научных программ. Многие сотрудники лаборатории принимали активное участие в подготовке и выпуске десятитомного справочника «Термические константы веществ» — первого в Советском Союзе фундаментального справочника по химической термодинамике и термохимии. На базе лабо-

ратории регулярно проводятся Всесоюзные конференции по калориметрии и химической термодинамике, являющиеся основой для научного общения термохимиков Советского Союза. Вступая в свое второе столетие, лаборатория полна новых планов, осуществление которых — дело будущего.

#### Список литературы

1. *Осинов И. П.* // Памяти В. Ф. Лугинина. Харьков, 1913. С. 3.
2. *Щукарев А. Н.* // Там же. С. 15.
3. *Марковников В. В.* // Ломоносовский сборник. Материалы для истории развития химии в России. М., 1901. С. 3–281.
4. *Каблуков И. А.* // Уч. записки МГУ. Сер. химия. 1940. Вып. 53. С. 47.
5. *Соловьев Ю. И., Старосельский М. И.* Владимир Федорович Лугинин. М.: Изд-во АН СССР, 1963.
6. *Каблуков И. А.* Термохимия. М.; Л.: Госхимтехиздат, 1934. С. 121.
7. *Лугинин В. Ф.* Описание различных методов определения теплот горения органических соединений. М., 1894. (перевод на нем.: Beschreibung der Hauptmethoden, Welche bei der Bestimmung der Verbrannungswarme organisher Substanzen ublich sind. Berlin, 1897).
8. *Лугинин В. Ф.* Краткий курс термохимии. М., 1903.
9. *Свентославский В. В.* Диазосоединения. Термохимическое исследование. М., 1917.
10. *Гальченко Г. Л.* // «Проблемы калориметрии и хим. термодинамики», Докл. на X Всесоюз. конф. Черногоровка, 1984. С. 11.
11. *Каблуков И. А.* Термохимия. Вып. 1. М.; Л.: Гостоптехиздат, 1931; изд. 2-е, М.; Л.: Гостоптехиздат, 1934.
12. Handbuch der allgemeinen Chemie/Ed. by P. Walden, C. Drucker, Bd. 7. Leipzig, 1927.
13. *Swientoslawski W.* Microcalorimetry. N. Y., 1946.
14. *Свентославский В. В., Попов М. М.* // ЖРФХО. 1914. Т. 46. С. 935.
15. *Свентославский В. В.* // Временник. М., 1917. С. 1–15.
16. International Union of Pure and Applied Chemistry. Proc. of the 1th Intern. Conf. on Chemistry. Rome, June 22–24, 1920.
17. International Union of Pure and Applied Chemistry. Proc. of the 2th Intern. Conf. on Chemistry, Brussels, June 27–30. 1921.
18. Combustion Calorimetry/Ed. by S. Sunner, M. Mansson, Oxford: Pergamon Press, 1979.
19. *Попов М. М., Бундель А. А., Хохлер В. А.* // ЖРФХО. 1930. Т. 62. С. 865.
20. *Попов М. М., Скуратов С. М., Никонова И. Н.* // Журн. общ. химии. 1940. Т. 10. С. 2017; *Попов М. М., Скуратов С. М., Стрельцова М. М.* // То же. С. 2023; *Попов М. М., Симанов Ю. П., Скуратов С. М., Суздальцева С. Н.* // То же. С. 2028.
21. *Попов М. М., Иванов М. И.* // Атомная энергия. 1957. Т. 2. С. 360.
22. *Мальцев В. А., Гагаринский Ю. В., Попов М. М.* // Журн. неорган. химии. 1960. Т. 5. С. 228.
23. *Попов М. М., Гальченко Г. Л., Сенин М. Д.* // Там же. 1958. Т. 3. С. 1734.
24. *Попов М. М., Гагаринский Ю. В., Сенин М. Д. и др.* // Атомная энергия. 1958. Т. 4. С. 296.
25. *Rorov M. M., Schirokich P. K.* // Z. phys. Chem. 1933. V. A167. S. 183.
26. *Попов М. М., Гальченко Г. Л.* // Журн. общ. химии. 1951. Т. 21. С. 2220.
27. *Феодосьев Н. Н.* // Журн. физ. химии. 1938. Т. 12. С. 291.
28. *Попов М. М., Колесов В. П.* // Журн. общ. химии. 1956. Т. 26. С. 2325.
29. *Попов М. М.* Термометрия и калориметрия М.; Л.: Госхимтехиздат, 1934; изд. 2-е М.: Изд-во МГУ, 1954.
30. *Гальченко Г. Л.* Теплоты образования соединений бора: Дис. ... докт. хим. наук, М.: МГУ, 1972. Ч. I. 393 с.; Ч. II. 178 с.
31. *Вострокнутов Н. Г., Корнилов А. Н., Гальченко Г. Л. и др.* // Журн. физ. химии. 1959. Т. 33. С. 1883.
32. *Лавут Э. Г., Гальченко Г. Л., Тимофеев Б. И., Желанкин А. В.* // Там же. 1975. Т. 49. С. 2994.
33. *Lavut E. G., Timofeyev B. I., Yuldasheva V. M., Galchenko G. L.* // J. Chem. Thermodynamics. 1982. V. 14. P. 531.
34. *Корнилов А. Н.* Термохимия окисных и карбидных фаз циркония, гафния, ниобия и тантала: Дис. ... докт. хим. наук. М.: МГУ, 1975. 325 с.

35. Воробьев А. Ф., Скуратов С. М. // Вестн. МГУ. Химия. 1963. № 3. С. 45.
36. Воробьев А. Ф. // Современные проблемы физической химии. Т. 6. М.: Изд-во МГУ, 1972. С. 165.
37. Воробьев А. Ф., Монаенкова А. С., Алексеев Г. И. // Термодинамика и термохимия растворов/Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева. 1987. Вып. 148. С. 3.
38. Костюк Б. Г., Зайцева Н. В., Воробьев А. Ф. // Термодинамические свойства растворов/Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева. 1980. Вып. 111. С. 76.
39. Воробьев А. Ф. // Современные проблемы термодинамики растворов/Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева. 1985. Вып. 136. С. 3.
40. Воробьев А. Ф. // Теорет. и эксперим. химия. 1972. Т. 8. С. 37, 705.
41. Скуратов С. М., Колесов В. П., Воробьев А. Ф. Термохимия Ч. II. М.: Изд-во МГУ, 1966. С. 181.
42. Воробьев А. Ф., Бройер А. Ф., Скуратов С. М. // Журн. физ. химии. 1967. Т. 41. С. 922.
43. Воробьев А. Ф., Монаенкова А. С., Пашлова Е. Б. // Журн. общ. химии. 1978. Т. 48. С. 6.
44. Костюк Б. Г., Воробьев А. Ф. // Журн. физ. химии. 1972. Т. 46. С. 2445.
45. Скуратов С. М., Стрелихеев А. А., Качинская О. Н. и др. // Уч. зап. МГУ. 1953. № 164. С. 73.
46. Козина М. П., Скуратов С. М., Штегер С. М. и др. // Журн. физ. химии. 1961. Т. 35. С. 73.
47. Скуратов С. М., Горошко Н. Н. // Измерит. техника. 1964. № 2. С. 6.
48. Корнилов А. Н., Волкова И. М., Скуратов С. М. // Журн. физ. химии. 1964. Т. 38. С. 3035.
49. Kolesov V. P. // Combustion Calorimetry/Ed. by S. Sunner, M. Mansson, Oxford: Pergamon Press, 1979. P. 291.
50. Стрелихеев А. А., Скуратов С. М., Качинская О. Н. и др. // Докл. АН СССР. 1955. Т. 102. С. 105.
51. Козина М. П., Скуратов С. М. // Там же. 1959. Т. 127. С. 561.
52. Стрелихеев А. А., Скуратов С. М., Штегер С. М. и др. // Там же. 1955. Т. 102. С. 543.
53. Скуратов С. М., Стрелихеев А. А., Штегер С. М., Волохина А. В. // Там же. 1957. Т. 117. С. 263.
54. Штегер С. М., Скуратов С. М., Даукиас В. К., Левина Р. Я. // Там же. 1959. Т. 127. С. 812.
55. Козина М. П., Бычихина Л. В., Гальченко Г. Л. и др. // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. С. 242.
56. Kozina M. P., Timofeeva L. P., Skuratov S. M. et al. // J. Chem. Thermodynamics. 1971. V. 3. P. 563.
57. Козина М. П., Лукьянова В. А., Гальченко Г. Л. и др. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1980. № 4. С. 17, 31.
58. Пименова С. М. Термохимическое исследование углеводов с малыми циклами и некоторых их производных: Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1981. 171 с.
59. Колесов В. П., Козина М. П. // Успехи химии, 1986. Т. 55. С. 1603.
60. Скуратов С. М. Термохимическое исследование реакций полимеризации лактамов: Дис. ... докт. хим. наук. М.: МГУ, 1953. Ч. I. 148 с.; Ч. II. 137 с.
61. Бонецкая А. К. // Современные проблемы физической химии. Т. 6. М.: Изд-во МГУ, 1972. С. 193.
62. Кравченко М. А. Энтальпия и кинетика реакции циклотримеризации фенилцианатов и полициклотримеризации арилцианата: Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1982. 164 с.
63. Бонецкая А. К., Кравченко М. А., Панкратов А. В. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1990. Т. 32Б. С. 190.
64. Колесов В. П., Зенков И. Д., Алехин С. П., Скуратов С. М. // Журн. физ. химии. 1962. Т. 36. С. 910.
65. Колесов В. П. Исследования в области термохимии фторорганических соединений: Дис. ... докт. хим. наук. М.: МГУ, 1970. 395 с.
66. Колесов В. П., Славуцкая Г. М., Алехин С. П., Скуратов С. М. // Журн. физ. химии. 1972. Т. 46. С. 2138.
67. Колесов В. П., Ерастов П. А. // Химическая термодинамика/Под ред. Я. И. Герасимова, П. А. Акишина. М.: Изд-во МГУ, 1984. С. 57.
68. Колесов В. П., Ерастов П. А. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. С. 1827.
69. Гальченко Г. Л., Мартыновская Л. Н., Станко В. И., Гольгяпин Ю. В. // Журн. общ. химии. 1971. Т. 91. С. 141.
70. Гальченко Г. Л. // Химическая термодинамика/Под ред. Я. И. Герасимова, П. А. Акишина. М.: Изд-во МГУ, 1984. С. 8.

71. *Rekharsky M. V., Egorov A. M., Galchenko G. L.* // Thermodynamic Data for Biochemistry and Biotechnology/Ed. by H. J. Hinz, N. Y.: Springer, 1986. Ch. 16. P. 431.
72. *Rekharsky M. V., Skya A. Z., Lopatnev S. V. et al.* // J. Biochem. and Biophys. Methods. 1986. V. 12. P. 247.
73. *Варущенко Р. М., Гальченко Г. Л., Скуратов С. М.* // Журн. физ. химии. 1970. Т. 44. С. 283.
74. *Варущенко Р. М., Дружинина А. И.* // Там же. 1975. Т. 49. С. 2446.
75. *Варущенко Р. М., Гальченко Г. Л., Медведев В. А.* // Там же. 1977. Т. 51. С. 992.
76. *Варущенко Р. М.* Термодинамика испарения органических соединений некоторых классов: Дис. ... докт. хим. наук. М.: МГУ, 1989. 367 с.
77. *Попов М. М., Гальченко Г. Л., Сенин М. Д.* // Журн. неорганической химии. 1958. Т. 3. С. 1734.
78. *Попов М. М., Гальченко Г. Л., Сенин М. Д.* // Там же. 1959. Т. 4. С. 1241.
79. *Скуратов С. М., Лапушкин С. А.* // Журн. общ. химии. 1951. Т. 21. С. 2217.
80. *Колесов В. П., Серегин Э. А., Скуратов С. М.* // Журн. физ. химии. 1962. Т. 36. С. 647.
81. *Жогин Д. Ю., Косарукина Е. А., Колесов В. П. и др.* // Журн. общ. химии. 1979. Т. 49. С. 629.
82. *Колесов В. П., Пауков И. Е., Скуратов С. М.* // Журн. физ. химии. 1962. Т. 36. С. 770.
83. *Серегин Э. А., Горошко Н. Н., Колесов В. П. и др.* // Докл. АН СССР. 1964. Т. 159. С. 1381.
84. *Воробьев В. Н., Колесов В. П., Кузнец В. М., Бабушкина Т. А.* // Журн. общ. химии. 1972. Т. 42. С. 391.
85. *Косарукина Е. А.* Теплоемкость, фазовые превращения и термодинамические функции некоторых галогензамещенных этана при низких температурах: Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1983. 205 с.
86. *Жогин Д. Ю.* Теплоемкость в интервале 6–300 К, фазовые превращения и термодинамические функции некоторых перфторированных органических соединений: Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1982. 157 с.
87. *Kolesov V. P., Vorob'ev V. N., Sarzhina E. A. et al.* // J. Chem. Thermodynamics. 1974. V. 6. P. 213.
88. *Скуратов С. М., Колесов В. П., Воробьев А. Ф.* Термохимия. М.: Изд-во МГУ, 1964. Ч. I.; 1966. Ч. II.
89. *Монаенкова А. С., Попова А. А., Зайцева Н. В. и др.* // Сверхпроводимость: физика, химия, техника, 1990. Т. 3. С. 955.
90. *Sidorov L. N., Nikitin M. I., Skokan E. V., Sorokin I. D.* // Int. J. Mass Spectrom. Ion. Phys. 1980. V. 34. P. 203.
91. *Коробов М. В., Чилингаров Н. С., Иголкина Н. А. и др.* // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. С. 2250.
92. *Sidorov L. N., Borshevsky A. Ya., Rudny E. B., Butsley V. D.* Chem. Phys. 1982. V. 71. P. 145.
93. *Korobov M. V., Kuznetsov S. V., Sidorov L. N. et al.* // Int. J. Mass Spectrom. Ion. Proc. 1989. V. 87. P. 13.
94. *Коробов М. В.* Газообразные неорганические фториды с высоким сродством к электрону: Дис. ... докт. хим. наук. М.: МГУ, 1989. 317 с.
95. *Воек О. М., Рудный Е. Б., Сидоров Л. Н.* // Вестн. МГУ. Химия. 1987. Т. 28. С. 221.
96. *Сидоров Л. Н.* // Координац. химия. 1977. Т. 3. С. 1128.
97. *Краснов К. С.* // Журн. физ. химии. 1977. Т. 51. С. 3027.
98. *Коробов М. В., Савинова Л. Н., Сидоров Л. Н., Олейникова М. В.* // Докл. АН СССР. 1988. Т. 303. С. 1176.
99. *Скуратов С. М., Тимофеева Л. П.* Спецпрактикум по курсу термохимии. М.: Изд-во МГУ, 1964. 64 с.
100. Спецпрактикум по курсу термохимии (методические разработки), Ч. I/Под ред. В. П. Колесова. М.: Изд-во МГУ, 1973. 72 с.
101. *Колесов В. П., Монаенкова А. С.* Задачи и упражнения по термохимии. М.: Изд-во МГУ, 1989. 64 с.

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

Поступила в редакцию  
5.X.1990

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.653 : 547

© 1991 г.

*Борисовер М. Д., Столов А. А., Изосимова С. В.,  
Байталов Ф. Д., Бреус В. А., Соломонов Б. П.*

### ЭНТАЛЬПИЯ СПЕЦИФИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХЛОРЭТИЛЕНОВ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Определены энтальпии растворения *цис*-, *транс*-дихлорэтиленов и трихлорэтилена в серии растворителей. По этим данным найдены энтальпии сольватации, и с учетом вклада неспецифической сольватации получены энтальпии специфического взаимодействия хлорэтиленов с растворителем. Показано, что равенство энтальпий сольватации изучаемого и модельного соединений в инертном растворителе может быть недостаточно для выбора модельного соединения и корректного учета вклада неспецифической сольватации. Сопоставление энтальпий специфического взаимодействия хлорэтиленов, полученных калориметрически и ИК-спектроскопически, показало, что изученные соединения близки по протонодонорной способности.

Определение энергий водородных связей, само по себе часто нетривиальное, в случае слабых водородных связей наталкивается на значительные сложности. Так, при калориметрическом определении энтальпий образования водородных связей всегда имеется серьезная проблема учета вклада неспецифической сольватации. При ИК-спектроскопическом определении не всегда просто разделить полосы, отвечающие колебаниям свободной молекулы и связанной.

Ранее в работах [1, 2] был разработан метод, позволяющий исходя из калориметрии растворения при бесконечном разбавлении выделить вклад образования водородных связей — энтальпию специфического взаимодействия вещества А в растворителе S  $\Delta H_{\text{вз}}^{\text{A/S}}$  (с).

Мы попытались применить этот метод для определения энтальпий специфического взаимодействия *цис*- и *транс*-дихлорэтиленов и трихлорэтилена, способных выступать в роли протонодоноров, в серии протон-акцепторных растворителей и проиллюстрировать тем самым трудности, возникающие при оценке энергий слабых водородных связей. Протонодонорность хлорэтиленов, осуществляемая за счет СН-групп, интересна и сама по себе, так как СН-группы широко представлены в молекулах органических соединений, и образуемые ими водородные связи могут



оказывать существенное влияние на сольватацию соединений, их реакционную способность, на конформационные равновесия.

Для сравнения значения  $\Delta H_{\text{вз}}^{\text{A/S}}$  (сп) были также определены ИК-спектроскопически с помощью правила интенсивностей [3].

### Экспериментальная часть

Энтальпии растворения хлорэтиленов определяли на изопериметрическом калориметре в соответствии с методикой [4], полученные величины являются средними из 4–6 значений. Диапазон концентраций составлял  $5 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-1}$  М. Концентрационные зависимости энтальпий растворения отсутствовали.

Растворители (квалификации «ч») очищали и осушали по методикам [4–6]. Циклогексан и бензол кипятили над натрием и перегоняли; тетрахлолметан, хлорбензол, *o*-дихлорбензол и ацетонитрил кипятили и перегоняли над пятиокисью фосфора и гидридом кальция. Диметилформамид подвергали азеотропной осушке бензолом и перегоняли в вакууме над гидридом кальция. Диоксан кипятили над щелочью, затем над натрием в присутствии бензофенона. Диметилсульфоксид осушали окисью бария и очищали вакуумной фракционированной перегонкой над гидридом кальция. Тетрагидрофуран кипятили и перегоняли над калием. Ацетон осушали над молекулярными ситами и перегоняли. Этилацетат перегоняли над пятиокисью фосфора. Пиридин кипятили над окисью бария. Хлорэтилены фракционированно перегоняли над гидридом кальция непосредственно перед экспериментом. Молекулярные рефракции хлорэтиленов  $MR^{\text{A}}$ , использованные в расчетах, определяли по формуле Лорентца – Лоренца.

Независимость энтальпий растворения хлорэтиленов от их концентрации означает отсутствие их самоассоциации и ассоциации с возможными примесями в растворителе.

Инфракрасные спектры регистрировали на спектрофотометре «SPECORD M-80». Для определения величин  $\Delta H_{\text{вз}}^{\text{A/S}}$  (сп) по правилу интенсивностей использовали растворы хлорэтиленов в чистых основаниях при концентрациях 0,3 М. Обработку спектральной информации осуществляли с помощью преобразователя графиков ФО-14, сопряженного с ЭВМ ДЗ-28 [7].

### Обсуждение результатов

Калориметрическое определение величин  $\Delta H_{\text{вз}}^{\text{A/S}}$  (сп) по методу [1, 2] проводилось с помощью уравнений

$$\Delta H_{\text{сольв}}^{\text{A/S}} = \Delta H_{\text{р}}^{\text{A/S}} - \Delta H_{\text{пар}}^{\text{A/S}}, \quad (1)$$

$$\Delta H_{\text{вз}}^{\text{A/S}} (\text{сп}) = \Delta H_{\text{сольв}}^{\text{A/S}} - \Delta H_{\text{сольв}}^{\text{A/S}} (\text{несп}), \quad (2)$$

где  $\Delta H_{\text{р}}^{\text{A/S}}$  — энтальпия растворения соединения А в растворителе S. Данные по величинам  $\Delta H_{\text{р}}^{\text{A/S}}$  для хлорэтиленов приведены в табл. 1 (I — *цис*-дихлорэтилен, II — *транс*-дихлорэтилен, III — трихлорэтилен, IV — тетрахлорэтилен). Величины  $\Delta H_{\text{пар}}^{\text{A/S}}$  — энтальпия парообразования вещества А (кДж/моль): 29,3(I), 28,5(II), 33,5(III) [1];  $\Delta H_{\text{сольв}}^{\text{A/S}}$  —

энтальпия сольватации вещества А в растворителе S;  $\Delta H_{\text{сольв}}^{\text{A/S}} (\text{несп})$  — энтальпия неспецифической сольватации вещества А в растворителе S. Учет этой составляющей выполнен следующим образом.

Ароматические соединения моделируют неспецифическую сольватацию (I–III) в  $\text{CCl}_4$  (рис. 1,  $MR^{\text{A}}$  — молекулярная рефракция соединения А). Поэтому есть основания утверждать, что и в других растворителях эти ароматические соединения будут моделировать неспецифическую сольватацию хлорэтиленов (I–III). Уравнения, связывающие ве-

Энтальпии растворения<sup>а</sup> и специфического взаимодействия<sup>б</sup> хлорэтиленов в серии растворителей при 298 К (кДж/моль)

S	$\Delta H_p^{A/S}$				$a_S$ , кДж/ /моль	$b_S$ , кДж/ /см <sup>3</sup>	$-\Delta H_{вз}^{A/S}$ (сп)		
	I	II	III	IV			I	II	III
Тетрахлорметан	1,63	0,50	0,29	0,33	5,44	1,109	-0,2	0,2	-0,4(0)
Диоксан	-2,68	-2,59	-1,63	1,80	6,32	1,121	3,0	1,8	0,3(3,4)
Бензол	-0,67	0,21	0,29	2,34	6,95	1,088	1,0	-1,0	-1,4(2,0)
Хлорбензол	-0,17	0,00	-0,29	0,54	7,41	1,075	0,3	-1,0	-0,9(0,8)
о-Дихлорбензол	0,33	0,29	-1,21 <sup>в</sup>	1,13 <sup>в</sup>	7,41 <sup>г</sup>	1,075 <sup>г</sup>	-0,2	-1,2	-0,3 <sup>в</sup> (2,3)
Пиридин	-1,97	-1,38	-0,92	—	5,77	1,121	2,9	1,1	0,2(-)
Ацетон	-3,05	-2,51	-0,92	2,30	6,02	1,100	4,1	2,4	0,5(3,2)
Ацетонитрил	-0,04	0,46	1,55	4,77	4,48	1,071	3,2	1,6	0,3(3,2)
Тетрагидрофуран	—	—	-5,19	-0,96	7,78	1,172	—	—	1,1(4,2)
Этилацетат	—	—	-2,22	1,55	8,41	1,071	—	—	0,1(3,7)
Диметилформ-амид	-4,81	-4,81	-3,47	1,38	6,57	1,130	4,7	3,6	1,7(4,8)
Диметилсульф-оксид	-3,26	-3,01	-0,92	4,10	3,93	1,117	6,1	4,7	2,1(5,0)

Примечание. а и б — погрешности определения не более чем 0,2 и 1—1,2 кДж/моль соответственно; в — растворитель — толуол ( $a_S=7,28$  кДж/моль,  $b_S=1,92$  кДж/см<sup>3</sup>); г — параметры взяты такими же, как в хлорбензоле.

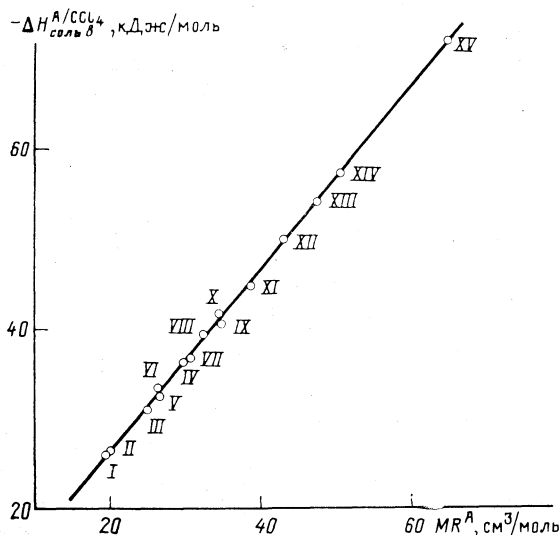
личины  $\Delta H_{\text{сольв}}^{A/S}$  (несп) и  $MR^A$  ароматических соединений в различных растворителях, получены ранее [4]

$$-\Delta H_{\text{сольв}}^{A/S} (\text{несп}) = a_S + b_S MR^A. \quad (3)$$

Параметры  $a_S$  и  $b_S$  содержатся в табл. 1. В расчетах величин  $\Delta H_{вз}^{A/S}$  (сп) были использованы значения  $MR^A$  (см<sup>3</sup>/моль): 20,2(I), 20,5(II), 25,4(III).

Полученные величины  $\Delta H_{вз}^{A/S}$  (сп) также приведены в табл. 1. Как видно, значения  $\Delta H_{вз}^{A/S}$  (сп) для дихлорэтиленов близки. Однако величина  $\Delta H_{вз}^{A/S}$  (сп) трихлорэтилена оказалась неожиданно малой. В таких основаниях как ацетон, ацетонитрил, этилацетат она практически равна нулю. Этот результат кажется сомнительным и может быть связан с неверным учетом составляющей  $\Delta H_{\text{сольв}}^{A/S}$  (несп).

Для проверки этого предположения мы проанализировали энтальпии сольватации близкого по структуре соединения тетрахлорэтилена (IV) в разных растворителях (значения  $\Delta H_p^{A/S}$  — в табл. 1,  $MR^A=30,3$  см<sup>3</sup>/моль,  $\Delta H_{\text{пар}}^{A/S}=39,7$  кДж/моль [8]). В  $CCl_4$  энтальпия сольватации (IV) подчиняется зависимости (3) (рисунок). Но в других растворителях тетрахлорэтилен, не способный выступать в роли протонодонора, отклоняется от зависимости (3). Можно показать, используя данные табл. 1 и уравнения (1)–(3), что эти отклонения положительны и достигают величин 2–2,5 кДж/моль (бензол, диоксан, ацетон, диметилформамид и т. д.), т. е. ароматические соединения недостаточно хорошо моделируют неспецифическую сольватацию тетрахлорэтилена. По-видимому, это может быть справедливо и для трихлорэтилена. Но тогда тетрахлорэтилен мо-



Зависимость энтальпий сольватации соединений в  $\text{CCl}_4$   $\Delta H_{\text{сольв}}^{A/S}$  от их молекулярной рефракции  $MR^A$ . Номера точек соответствуют соединениям: I – *цис*-дихлорэтилен, II – *транс*-дихлорэтилен, III – трихлорэтилен, IV – тетрахлорэтилен, V – бензол, VI – фторбензол, VII – хлорбензол, VIII – бромбензол, IX – *о*-дихлорбензол, X – *п*-дихлорбензол, XI – иодбензол, XII – нафталин, XIII – 1-хлорнафталин, XIV – дифенил, XV – антрацен

жет стать более оптимальным модельным соединением M для трихлорэтилена. Поскольку размеры молекул (III), (IV) различаются, уравнение (2) для определения величин  $\Delta H_{\text{вз}}^{A/S}$  (сп) непосредственно применять нельзя, но, как отмечалось ранее [9], можно использовать уравнение метода «чистого основания»

$$\Delta H_{\text{вз}}^{A/S} (\text{сп}) = [\Delta H_p^{A/S} - \Delta H_p^{A/\text{CCl}_4}] - [\Delta H_p^{M/S} - \Delta H_p^{M/\text{CCl}_4}]. \quad (4)$$

Найденные таким способом значения  $\Delta H_{\text{вз}}^{A/S}$  (сп) для трихлорэтилена приведены в табл. 1 (взяты в скобки).

В ИК-спектрах растворов хлорэтиленов (I–III) в  $\text{CCl}_4$  наблюдаются одиночные симметричные полосы валентных колебаний  $\text{CH}$  при 3077 (I), 3085 (II) и 3084  $\text{см}^{-1}$  (III). При использовании в качестве растворителя протоноакцептора наблюдается смещение полос, как правило, в низкочастотную область и увеличение их интегральных коэффициентов поглощения  $\alpha_s$  (табл. 2), характерное для комплексов с водородной связью. На фоне интенсивной полосы комплекса не удается наблюдать полосу свободной  $\text{CH}$ -группы, что указывает на практически полное связывание этих групп протоноакцепторами. Величины  $\Delta H_{\text{вз}}^{A/S}$  (сп) определялись по уравнению [3]

$$-\Delta H_{\text{вз}}^{A/S} (\text{сп}) = 2,9(\alpha_s^{1/2} - \alpha_{\text{CCl}_4}^{1/2}). \quad (5)$$

Результаты представлены в табл. 2. Для (III) была независимо измерена энтальпия образования водородной связи с диметилсульфоксидом (ДМСО) по температурной зависимости интенсивностей свободной и связанной полос (раствор в  $\text{CCl}_4$ , концентрация ДМСО равна 1,3 М). Изме-

Спектральные характеристики <sup>a</sup> хлорэтиленов в растворах и энтальпии специфического взаимодействия при 298 К (кДж/моль), определенные ИК спектроскопически (1) и калориметрически (2)

S	$\Delta\nu_S$	$\alpha_S$	$-\Delta H_{\text{вз}}^{\text{A/S}}$ (сп)		$\Delta\nu_S$	$\alpha_S$	$-\Delta H_{\text{вз}}^{\text{A/S}}$ (сп)		$\Delta\nu_S$	$\alpha_S$	$-\Delta H_{\text{вз}}^{\text{A/S}}$ (сп)	
			1	2			1	2			1	2
											I	II
Тетрахлорметан	0	0,06	0	-0,2	0	0,06	0	0,2	0	0,12	0	0
Диоксан	6	0,21	2,4	3,0	10	0,21	2,6	1,8	17	0,40	3,5	3,4
Ацетон	1	0,18	2,0	4,1	6	0,18	2,1	2,4	12	0,34	2,8	3,2
Ацетонитрил	-3	0,16	1,8	3,2	1	0,16	1,8	1,6	4	0,35	2,9	3,2
Тетрагидрофуран	—	—	—	—	—	—	—	—	25	0,48	4,2	4,2
Этилацетат	—	—	—	—	—	—	—	—	7	0,37	3,1	3,7
Диметилформамид	15	0,32	3,7	4,7	20	0,29	3,6	3,6	33	0,64	5,5	4,8
Диметилсульфоксид	28	0,35	4,0	6,1	35	0,37	4,4	4,7	45	0,43	3,8	5,0

Примечание. <sup>a</sup> Сдвиг частоты относительно  $\text{CCl}_4$ ,  $\Delta\nu_S$  ( $\text{см}^{-1}$ ) определен с точностью  $\pm 1 \text{ см}^{-1}$ . Доверительный интервал для  $\alpha_S$  ( $10^4 \text{ см}^2/\text{моль}$ ) и  $\Delta H_{\text{вз}}^{\text{A/S}}$  (сп) (ИК) не превосходит 10% от измеряемой величины.

ренная величина ( $3,9 \pm 0,5$  кДж/моль) близка к величине  $\Delta H_{\text{вз}}^{\text{A/S}}$  (сп), полученной по правилу интенсивностей.

В отличие от (III), дихлорэтилены могут образовывать комплексы как состава 1:1, так и 1:2, что затрудняет определение энтальпии образования водородной связи по температурной зависимости. Отметим, что спектральные данные по величинам  $\Delta H_{\text{вз}}^{\text{A/S}}$  (сп) почти одинаковы для двух изомеров, в то время как калориметрически полученные величины систематически различаются на 1,4–1,8 кДж/моль. Причину расхождения однозначно указать трудно, поскольку, с одной стороны, в спектральном подходе [3] не учитывается различие в симметрии изомеров, вследствие которого изменение электрооптических параметров при образовании водородной связи может быть различным для (I) и (II). С другой стороны, калориметрический подход [1, 2] также не свободен от сложностей, о чем упоминалось выше.

Однако в целом между величинами  $\Delta H_{\text{вз}}^{\text{A/S}}$  (сп) хлорэтиленов, полученными калориметрически и спектроскопически (табл. 2), есть соответствие. Мы не обсуждаем здесь детально особенности комплексообразования молекул (I–III) с растворителем. Тем не менее, опираясь на сопоставление в табл. 2 можно заключить, что соединения (I–III) мало отличаются по протонодонорной способности.

Из этого сопоставления следует еще один, важный для метода [1, 2], вывод. Выбор модельного соединения M осуществляется здесь на основе проверки соответствия энтальпий неспецифической сольватации изучаемого и модельного соединений (A и M) в инертном растворителе. Такая проверка необходима, но соответствие может не быть универсальным и не выполняться в других растворителях. Поэтому при выборе модельного соединения следует, по возможности, принимать во внимание и структурное соответствие молекул A и M.

### Список литературы

1. Соломонов Б. Н., Коновалов А. И., Новиков В. Б. и др. // Журн. общ. химии. 1985. Т. 55. № 9. С. 1889.
2. Соломонов Б. Н., Коновалов А. И. // Там же. 1985. Т. 55. № 11. С. 2529.
3. Йогансен А. В. // Водородная связь/Под ред. Н. Д. Соколова. М.: Наука, 1981. С. 112.
4. Соломонов Б. Н., Коновалов А. И., Новиков В. Б. и др. // Журн. общ. химии. 1984. Т. 54. № 7. С. 1622.
5. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 542 с.
6. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 520 с.
7. Рахимов Р. М., Коновалов Н. И., Фишман А. И. // Приборы и техника эксперимента. 1983. № 2. С. 71.
8. Лебедев Ю. А., Мирошниченко Е. А. Термохимия парообразования органических веществ. М.: Наука, 1981. 215 с.
9. Борисовер М. Д., Соломонов Б. Н., Коновалов А. И. // Журн. общ. химии. 1988. Т. 58. № 8. С. 1893.

Казанский государственный университет  
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступила в редакцию  
12.VII.1989

УДК 536.722:(54.145:546.14)

© 1991 г.

*Васильев В. П., Дмитриева Н. Г., Воробьев П. Н.,  
Яшкова В. И.*

## СТАНДАРТНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ РАСТВОРОВ БРОМА

Калориметрическим методом при 298,15 К измерены энтальпии растворения кристаллического бромата калия в растворах бромистоводородной кислоты в присутствии бромида калия. Из полученных экспериментальных данных рассчитана стандартная энтальпия образования растворов брома.

При растворении кристаллического бромата калия в кислых водных растворах бромида калия образуются бром-бромидные системы, обладающие высоким окислительно-восстановительным потенциалом, способные растворять многие неорганические и органические соединения с достаточно высокой скоростью. Использование таких растворов открывает широкие возможности определения стандартных энтальпий образования большой группы веществ методом калориметрии растворения. Существенным достоинством бром-бромидных растворов как растворителей в калориметрии является протекание реакции с их участием без выделения газообразных веществ, что в известных пределах упрощает технику проведения калориметрического эксперимента и обработку полученных данных.

В настоящей работе стандартные энтальпии образования растворов брома были рассчитаны из калориметрического опыта по определению энтальпии растворения кристаллического бромата калия в соответствующих растворах.

### Экспериментальная часть

Для проведения калориметрических измерений использовали калориметр с изотермической оболочкой и автоматической записью кривой калориметрического опыта [1, 2]. Датчиком температуры служила батарея медно-константановых термопар. Объем калориметрической жидкости составлял 40,08 мл. Реакционный стакан, мешалка и другие части калориметра, соприкасающиеся с агрессивной калориметрической жидкостью, были изготовлены из тантала. В каждом опыте дважды определяли тепловое значение калориметра путем калибровок по электрическому току. Для обработки результатов калориметрического опыта, полученных при растворении кристаллического бромата калия, использовали метод трапеций [3], а при растворении бромида калия, бромистоводородной кислоты и воды — графический метод [4]. Продолжительность главного периода при растворении  $\text{KBr}$ ,  $\text{HBr}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  не превышала 1,5 мин, а при растворении  $\text{KBrO}_3(\text{к})$  — 15 мин. Поправка на теплообмен в опытах с  $\text{KBrO}_3(\text{к})$  не превышала 10–15% от перепада температуры в главном периоде, а в остальных опытах была значительно меньше и составляла 2–3%.

В работе использовали дважды перекристаллизованные из дистиллированной воды бромат и бромид калия квалификации «х.ч.», свежеперегнанную бромистоводородную кислоту квалификации «х.ч.». Анализ иодометрическим методом показав содержание основного вещества в  $\text{KBrO}_3$  — 99,9%. Все растворы готовили на дистиллированной воде.

Экспериментальные данные по энтальпии растворения кристаллического бромата калия приведены в табл. 1. Погрешности определяли в соответствии с рекомендациями [5].

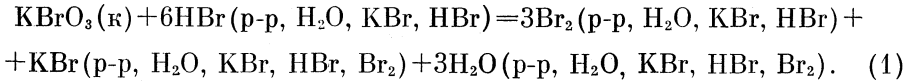
Энтальпии растворения  $\text{KBrO}_3(\text{к})$  ( $\Delta_r H_1$ , кДж/моль) в растворах бромида калия, содержащих бромистоводородную кислоту, при 298,15 К

$m$ , г	$-\Delta_r H_1$	$m$ , г	$-\Delta_r H_1$	$m$ , г	$-\Delta_r H_1$
опыт 1		опыт 2		опыт 3	
0,6763	182,26	0,6791	183,97	0,6744	186,31
0,6750	182,05	0,6750	183,26	0,6743	186,06
0,6747	182,46	0,6721	183,59	0,6742	185,48
0,6737	181,79	0,6718	183,97	0,6738	185,52
0,6704	182,13	0,6713	184,05	0,6723	186,61
0,6701	181,63	0,6700	184,14	0,6707	186,19
0,6700	182,17	0,6700	184,26	0,6704	185,60

*Примечание.* В опытах 1, 2 и 3 концентрация  $\text{KBr}$  составляла 0,95; 1,95 и 2,95 М соответственно;  $[\text{HBr}]_{\text{исх}} = 1,05$  М. После окончания калориметрического опыта в растворе было 0,45 М  $\text{HBr}$ , 0,3 М  $\text{Br}_2$ , концентрация  $\text{KBr}$  оставалась той же;  $m$  — навеска  $\text{KBrO}_3(\text{к})$ . Средние значения  $\Delta_r H_1$  для опытов 1, 2 и 3 равны  $-182,07 \pm 0,26$ ;  $-183,89 \pm 0,32$  и  $-185,97 \pm 0,41$  кДж/моль.

### Обсуждение результатов

Процесс растворения кристаллического бромата калия в растворах бромистоводородной кислоты, содержащих бромид калия, можно описать уравнением:



Изменение энтальпии в этом процессе равно  $\Delta_r H_1$ . Концентрация образовавшегося брома и конечная концентрация бромистоводородной кислоты в растворе бромида калия соответствовали 0,3 моль/л  $\text{Br}_2$  и 0,45 моль/л  $\text{HBr}$ . Это минимальная концентрация брома в растворе, при которой достигается приемлемая продолжительность главного периода калориметрического опыта для многих изучаемых объектов, таких как металлический ванадий, никель, медь и другие.

Согласно уравнению (1),

$$\Delta_r H^\circ(\text{Br}_2, \text{р-р}, \text{H}_2\text{O}; \text{KBr}; \text{HBr}; 298,15 \text{ К}) = \\ = \frac{1}{3}\Delta_r H_1 - \frac{1}{3}\Delta_r H^\circ(\text{KBr}, \text{р-р}, \text{H}_2\text{O}; \text{KBr}; \text{HBr}; \text{Br}_2; 298,15 \text{ К}) - \\ - \Delta_r H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{р-р}, \text{H}_2\text{O}; \text{KBr}; \text{HBr}; \text{Br}_2; 298,15 \text{ К}) + \\ + \frac{1}{3}\Delta_r H^\circ(\text{KBrO}_3 \text{ к}, 298,15 \text{ К}) + \\ + 2\Delta_r H^\circ(\text{HBr}, \text{р-р}, \text{H}_2\text{O}; \text{KBr}; \text{HBr}; 298,15 \text{ К}). \quad (2)$$

Как показывает уравнение (2), для расчета стандартной энтальпии образования растворов брома необходимы энтальпии образования растворов бромида калия, бромистоводородной кислоты и воды в присутствии соответствующих компонентов, а также стандартная энтальпия образования кристаллического бромата калия. Величина  $\Delta_r H^\circ(\text{KBrO}_3, \text{к}, 298,15 \text{ К}) = -364,5 \pm 1,4$  кДж/моль определена нами ранее [6].

Процесс растворения бромида калия в бром-бромидных растворах протекает согласно уравнению:

Энтальпии растворения и стандартные энтальпии образования бромида калия  
в бром-бромидных растворах при 298,15 К (кДж/моль)

$m_1$ , г	$\Delta_r H$	$m_1$ , г	$\Delta_r H_3$	$m_1$ , г	$\Delta_r H_3$
опыт 1		опыт 2		опыт 3	
0,4789	18,447	0,4776	16,439	0,4771	15,594
0,4756	18,451	0,4770	16,405	0,4767	15,594
0,4751	18,447	0,4769	16,426	0,4763	15,606
0,4728	18,451	0,4758	16,426	0,4756	15,581
0,4725	18,451	0,4755	16,426	0,4750	15,581

*Примечание.*  $m_1$  — навеска KBr (к). В опытах 1, 2 и 3 концентрация KBr составляла 0,95, 1,95 и 2,95 М, [HBr] = 0,45 М, [Br<sub>2</sub>] = 0,3 М. Средние значения  $\Delta_r H_3$  для опытов 1, 2 и 3 соответственно равны 18,449 ± 0,003; 16,424 ± 0,015 и 15,591 ± 0,013 кДж/моль;  $\Delta_f H^\circ$  (KBr, р-р, 500 H<sub>2</sub>O; 9,5 KBr, 4,5 HBr; 3Br<sub>2</sub>; 298,15 К) = -375,03 ± 0,38 кДж/моль,  $\Delta_f H^\circ$  (KBr, р-р, 495 H<sub>2</sub>O, 19,5 KBr; 4,5 HBr; 3Br<sub>2</sub>; 298,15 К) = -377,05 ± 0,38 кДж/моль,  $\Delta_f H^\circ$  (KBr, р-р, 464 H<sub>2</sub>O; 29,5 KBr, 4,5 HBr; 3Br<sub>2</sub>; 298,15 К) = -377,89 ± 0,38 кДж/моль.

Таблица 3

Энтальпии растворения и стандартные энтальпии образования воды  
в бром-бромидных растворах при 298,15 К (кДж/моль)

$m_2$ , г	$\Delta_r H_5$	$m_2$ , г	$\Delta_r H_5$	$m_2$ , г	$\Delta_r H_5$
опыт 1		опыт 2		опыт 3	
0,2157	0,00770	0,2152	0,0519	0,2150	0,0774
0,2126	0,00774	0,2135	0,0531	0,2135	0,0782
0,2104	0,00787	0,2126	0,0510	0,2110	0,0770

*Примечание.*  $m_2$  — навеска H<sub>2</sub>O (ж). Концентрации компонентов в опытах 1–3 см. табл. 2. Средние значения  $\Delta_r H_5$  для опытов 1, 2 и 3 соответственно равны 0,00777 ± 0,00022; 0,0520 ± 0,0026 и 0,0775 ± 0,0015 кДж/моль.  $\Delta_f H^\circ$  (H<sub>2</sub>O, р-р, 170 H<sub>2</sub>O; 3,5 KBr; 1 Br<sub>2</sub>; 1,5 HBr; 298,15 К) = -285,82 ± ± 0,04 кДж/моль,  $\Delta_f H^\circ$  (H<sub>2</sub>O, р-р, 160 H<sub>2</sub>O; 7 KBr; 1 Br<sub>2</sub>; 1,5 HBr, 298,15 К) = -285,78 ± 0,64 кДж/моль,  $\Delta_f H^\circ$  (H<sub>2</sub>O, р-р, 150 H<sub>2</sub>O; 10 KBr; 1 Br<sub>2</sub>; 1,5 HBr; 298,15 К) = -285,75 ± 0,04 кДж/моль.

$\text{KBr (к)} + \text{р-р (H}_2\text{O, KBr, HBr, Br}_2\text{)} = \text{KBr (р-р, H}_2\text{O, KBr, HBr, Br}_2\text{)}. \quad (3)$   
Изменение энтальпии в процессе (3) —  $\Delta_r H_3$ .

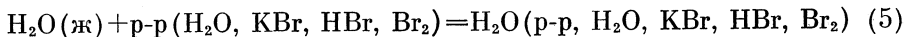
Экспериментально полученные при трех значениях ионной силы раствора ( $I=1,4; 2,4; 3,4$ ) величины  $\Delta_r H_3$  приведены в табл. 2.

Согласно уравнению (3),

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ (\text{KBr, р-р, H}_2\text{O; KBr; HBr; Br}_2; 298,15 \text{ К}) = \\ = \Delta_f H^\circ (\text{KBr, к, 298,15 К}) + \Delta_r H_3. \end{aligned} \quad (4)$$

Стандартная энтальпия образования кристаллического бромида калия взята из справочника [7]. Рассчитанные по уравнению (4) значения стандартной энтальпии образования растворов бромида калия даны в табл. 2.

Растворение воды в бром-бромидных растворах можно представить схемой



Изменение энтальпии в процессе (5) —  $\Delta_r H_5$ . Значение  $\Delta_r H_5$  для растворов с разной ионной силой ( $I=1,4; 2,4; 3,4$ ) приведены в табл. 3.



Таблица 4

Энтальпии растворения  $\text{HBr}$  ( $C^\circ$  ( $\text{HBr}$ ) = 5,863 моль/кг раствора) в растворах бромида калия, содержащих 0,45 М  $\text{HBr}$  при 298,15 К (кДж/моль)

0,95 М $\text{KBr}$					1,95 М $\text{KBr}$					2,95 М $\text{KBr}$				
$m_3$ , г	$-\Delta_r H_{\text{инт}}$	$m_3$ , г	$\Delta_r H_{\text{пром}}$	$-\Delta_r H_7$	$m_3$ , г	$-\Delta_r H_{\text{инт}}$	$m_3$ , г	$-\Delta_r H_{\text{пром}}$	$-\Delta_r H_7$	$m_3$ , г	$-\Delta_r H_{\text{инт}}$	$m_3$ , г	$-\Delta_r H_{\text{пром}}$	$-\Delta_r H_7$
2,3056	8,661	2,3025	8,293	8,477	2,3220	8,874	2,2903	8,502	8,689	2,3112	8,699	2,3021	8,284	8,492
2,3054	8,661	2,2993	8,293	8,477	2,3152	8,878	2,3203	8,502	8,690	2,3072	8,690	2,2993	8,305	8,498
2,3050	8,644	2,3033	8,289	8,467	2,3033	8,883	2,3165	8,498	8,690	2,3071	8,678	2,2997	8,297	8,488
2,3031	8,657	2,3089	8,299	8,475	2,3031	8,908	2,3125	8,494	8,701	2,3025	8,678	2,3188	8,297	8,487
2,3012	8,690	2,3091	8,305	8,497	2,3017	8,895	2,3189	8,498	8,696	2,3025	8,669	2,2995	8,314	8,492
2,3004	8,690	2,3054	8,318	8,504	2,2455	8,874	2,2374	8,489	8,681	2,2958	8,690	2,3014	8,289	8,489

Примечание.  $m_3$  — навеска  $\text{HBr}$  (конц.),  $\Delta_r H_{\text{инт}}$  и  $\Delta_r H_{\text{пром}}$  — измеренные на слуге изменения интегральной и промежуточной энтальпий в реакции (7);  $\Delta_r H_7$  — изменение интегральной энтальпии в реакции (7), рассчитанное в соответствии с рекомендациями [8]. Средние значения  $\Delta_r H_7$ , при  $[\text{KBr}] = 0,95$ ; 1,95 и 2,95 М соответственно равны 8,483 ± 0,046; - 8,691 ± 0,007 и 8,491 ± 0,004 кДж/моль.  $\Delta_r H^\circ$  ( $\text{HBr}$ ; р-р; 1,4  $\text{KBr}$ ; 0,6  $\text{H}_2\text{O}$ ; 80  $\text{H}_2\text{O}$ ) = - 118,81 ± ± 0,15 кДж/моль,  $\Delta_r H^\circ$  ( $\text{HBr}$ ; р-р, 3  $\text{KBr}$ ; 0,6  $\text{H}_2\text{O}$ ) = - 119,02 ± 0,15 кДж/моль,  $\Delta_r H^\circ$  ( $\text{HBr}$ ; р-р; 4  $\text{KBr}$ ; 0,6  $\text{H}_2\text{O}$ ) = - 118,82 ± 0,15 кДж/моль.

## Стандартные энтальпии образования брома в растворах KBr — 0,45 М HBr при 298,15 К

[KBr], М	I	$n_1$	$n_2$	$n_3$	$-\Delta_f H^\circ$ (Br <sub>2</sub> , р-р, H <sub>2</sub> O, KBr, HBr, 298,15 К) кДж/моль
0,95	1,4	3	1,5	170	8,98±0,58
1,95	2,4	7	1,5	160	9,38±0,58
2,95	3,4	10	1,5	150	9,42±0,59

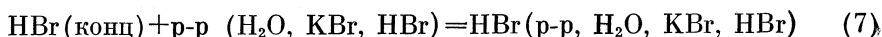
Примечание: I — ионная сила;  $n_1$ ,  $n_2$  и  $n_3$  — соответственно разведение KBr, HBr и H<sub>2</sub>O, моль/моль Br<sub>2</sub>.

Согласно уравнению (5),

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ (\text{H}_2\text{O}, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}; \text{KBr}; \text{HBr}; \text{Br}_2; 298,15 \text{ K}) = \\ = \Delta_f H^\circ (\text{H}_2\text{O}, \text{ж}, 298,15 \text{ K}). \end{aligned} \quad (6)$$

Величины  $\Delta_f H^\circ$  (H<sub>2</sub>O, р-р, H<sub>2</sub>O; KBr; HBr; Br<sub>2</sub>; 298,15 К) приводятся в табл. 3.

Процесс растворения концентрированной бромистоводородной кислоты в растворах бромида калия, содержащих HBr, протекает согласно уравнению:



Изменение энтальпии в процессе (7) —  $\Delta_r H_7$ .

На основе уравнения (7) получаем

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ (\text{HBr}, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}; \text{KBr}; \text{HBr}; 298,15 \text{ K}) = \\ = \Delta_f H^\circ (\text{HBr}, \text{конц}, 298,15 \text{ K}) + \Delta_r H_7. \end{aligned} \quad (8)$$

Значения  $\Delta_r H_7$  рассчитывали по тепловым эффектам при последовательном растворении двух навесок концентрированного раствора бромистоводородной кислоты [8]. Растворение двух навесок бромистоводородной кислоты использовали для нахождения интегральной энтальпии реакции (7), так как при больших концентрациях раствора HBr в одном калориметрическом опыте это осуществить не удается.

Полученные для  $I=1,4; 2,4; 3,4$  величины  $\Delta_r H_7$  приведены в табл. 4. По уравнению (8) были вычислены стандартные энтальпии образования растворов бромистоводородной кислоты при указанных значениях ионной силы. Стандартная энтальпия образования концентрированной кислоты взята из справочников [9, 10]  $\Delta_f H^\circ (\text{HBr}; 498 \text{ H}_2\text{O}) = -110,33 \pm 0,15$  кДж/моль. Величины стандартной энтальпии образования  $\Delta_f H^\circ$  (HBr, р-р, H<sub>2</sub>O, KBr, HBr) приведены в табл. 4.

При подстановке в уравнение (2) соответствующих экспериментальных и табличных данных были получены значения стандартной энтальпии образования растворов брома, которые приведены в табл. 5. Как видно из табл. 5, стандартная энтальпия образования растворов брома в кислых растворах KBr концентрации 0,95; 1,95 и 2,95 М в пределах погрешности измерений остается практически одинаковой.

### Список литературы

1. Васильев В. П., Лобанов Г. А. // Журн. неорган. химии. 1966. Т. 11. № 4. С. 699.
2. Васильев В. П., Дмитриева Н. Г., Воробьев П. Н. и др. // Там же. 1985. Т. 30. № 7. С. 1681.
3. Иконников А. А., Васильев В. П. // Журн. физ. химии. 1970. Т. 45. № 8. С. 1940.
4. Попов М. М. Термометрия и калориметрия. М.: Изд. МГУ, 1954.
5. Батунер Л. М., Позин М. Е. Математические методы в химическом анализе. Л.: Химия, 1968.
6. Васильев В. П., Дмитриева Н. Г., Воробьев П. Н. и др. // Журн. неорган. химии. 1989. Т. 34. № 11. С. 2748.
7. Термические константы веществ/Справочник под ред. В. П. Глушко. В 10-ти т. М.: Наука, 1981. Вып. 10. С. 28.
8. Васильев В. П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. шк., 1982. 66 с.
9. Термические константы веществ/Справочник под ред. В. П. Глушко. В 10-ти т. М.: Наука. 1968. Вып. 3. С. 190.
10. International Council of Scientific Unions Committee on Data for Science and Technology. CODATA. Bulletin. N 2. November, 1970.

Ивановский химико-технологический  
институт

Поступила в редакцию  
11.I.1990

УДК 541.124:547.024:536.66

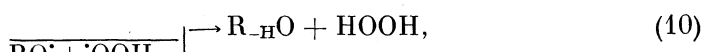
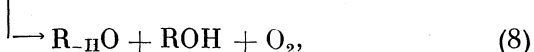
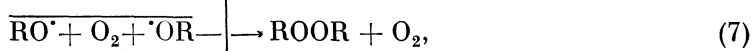
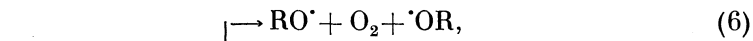
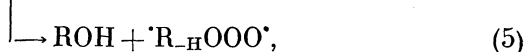
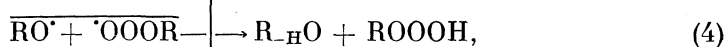
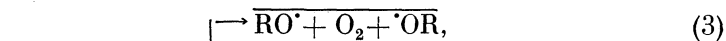
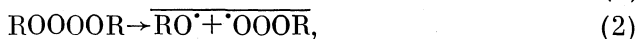
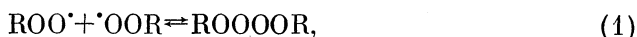
© 1991 г.

*Хурсан С. Л., Мартемьянов В. С.*

**ТЕРМОХИМИЯ РЕКОМБИНАЦИИ ПЕРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ**

Проведен термохимический анализ механизма рекомбинации пероксильных радикалов различного строения. Показано, что механизм гибели пероксирадикалов полностью подтверждается термохимическими расчетами. В дополнение к традиционным предложены новые пути в процессе гибели пероксирадикалов, приводящие к хемилюминесценции в видимой и инфракрасной областях спектра.

В работах [1, 2] предложен следующий механизм рекомбинации пероксильных радикалов различного строения:



Различие в продуктах реакции рекомбинации вторичных или третичных пероксирадикалов определяется возможностью (в случае вторичных ROO<sup>·</sup>) диспропорционирования радикальной пары, образующейся при несимметричном гомолизе тетроксидов (реакция (2)). Эта возможность иллюстрируется реакциями (3)–(5) приведенной схемы.

В случае вторичных и первичных пероксирадикалов образующийся тетроксид может распадаться молекулярным путем через циклическое переходное состояние, как это постулировал Рассел [3]. Однако анализ

литературных данных, проведенный в [2], показывает, что гомолитический механизм играет не менее важную и, возможно, преобладающую роль. Интересным следствием предложенного механизма является обнаружение корреляционных зависимостей между константами скорости рекомбинации радикалов  $ROO\cdot$  и индукционными константами заместителей [4, 5].

В настоящей работе проведен термохимический анализ данного механизма рекомбинации пероксильных радикалов. Вопросы о термохимии реакций с участием пероксирадикалов неоднократно рассматривались в литературе [6–15]. Накопленный фактический материал позволяет достаточно точно рассчитать теплоты образования практически всех молекул и радикалов, участвующих в процессе рекомбинации, а также прочности связей в этих соединениях. Все расчеты выполняли для стандартного состояния (идеальный газ, 1 атм, 298,16 К). Энтальпии образования  $\Delta H_f^\circ$ , теплоты реакций  $\Delta H^\circ$ , прочности связей  $D$  и энергии  $E$  выражали в кДж/моль.

### Энтальпии образования органических молекул и радикалов

Термохимический анализ рекомбинации пероксильных радикалов проводили для радикалов  $CH_3OO\cdot$ ,  $(CH_3)_2CHOO\cdot$ ,  $(CH_3)_3COO\cdot$ , *цикло*- $C_6H_{11}OO\cdot$  и  $Ph(CH_3)CHOO\cdot$ . Энтальпии образования соответствующих этим радикалам соединений  $RH$ ,  $ROH$  и  $ROOR$  брали в [16, 17], а величины  $\Delta H_f^\circ(ROOH)$  — в [15]. Энтальпии образования алкоксильных радикалов и гидротриоксидов рассчитывали по уравнениям, приведенным в [15]

$$\Delta H_f^\circ(RO\cdot) = 1,044\Delta H_f^\circ(ROOH) + 149,5, \quad (I)$$

$$\Delta H_f^\circ(ROOOH) = \Delta H_f^\circ(ROOH) + 9,0 \quad (II)$$

Расчет величин  $\Delta H_f^\circ(ROO\cdot)$ ,  $\Delta H_f^\circ(ROOO\cdot)$  и  $\Delta H_f^\circ(ROOOOR)$ . Реакции  $ROO + H \rightarrow ROOH$  соответствует равенство

$$D(ROO-H) = \Delta H_f^\circ(ROO\cdot) + \Delta H_f^\circ(H\cdot) - \Delta H_f^\circ(ROOH). \quad (III)$$

Прочность связи  $D(ROO-H)$  не зависит от природы заместителя  $R$  и равна 366,5 [8],  $\Delta H_f^\circ(H\cdot) = 218,0$  [7, 18]. Таким образом,

$$\Delta H_f^\circ(ROO\cdot) = \Delta H_f^\circ(ROOH) + 148,5. \quad (IV)$$

Для радикалов  $ROOO\cdot$  уравнение (IV) также справедливо ( $R$  соответствует алкоксильному заместителю). Тогда, комбинируя уравнения (II) и (IV), получим

$$\Delta H_f^\circ(ROOO\cdot) = \Delta H_f^\circ(ROOH) + 157,5 \quad (V)$$

Для определения энтальпии образования тетроксидов рассмотрим реакцию (1). Теплота этой реакции  $\Delta H^\circ(1)$  равна

$$\Delta H^\circ(1) = \Delta H_f^\circ(ROOOOR) - 2\Delta H_f^\circ(ROO\cdot).$$

Согласно [19–22], в углеводородной малополярной среде величина  $\Delta H_f^\circ(1)$  не зависит от природы алкильного радикала и равна  $-34 \pm 3$ . Допуская, что теплота реакции (1) в газовой фазе близка к приведенному значению, получим уравнение для расчета  $\Delta H_f^\circ(ROOOOR)$

$$\Delta H_f^\circ(ROOOOR) = 2\Delta H_f^\circ(ROO\cdot) - 34,0 \text{ или}$$

$$\Delta H_f^\circ(ROOOOR) = 2\Delta H_f^\circ(ROOH) + 263,0. \quad (VI)$$

Энтальпии образования  $\Delta H_f^\circ$  органических молекул и радикалов

Молекула, радикал	CH <sub>2</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> C	цикло-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	Ph (CH <sub>2</sub> ) CH
RH	-74,9	-103,8	-134,5	-123,1	29,8
ROH	-201,1	-272,4	-312,4	-294,6	-115,5 <sup>a</sup>
ROOH	-131,0	-197,1	-234,9	-214,9	-42,1 <sup>b</sup>
ROO <sup>•</sup> H	-122,0	-267,1 <sup>b</sup>	-225,9	-205,9	-33,1
ROOR	-125,5	-188,1	-341,0	-304,3 <sup>b</sup>	56,5 <sup>b</sup>
ROOOOR	1,0	-131,2	-206,8	-166,8	178,8
RO <sup>•</sup>	12,7	-56,3	-95,7	-74,9	105,5
ROO <sup>•</sup>	17,5	-48,6	-86,4	-66,4	106,4
ROOO <sup>•</sup>	26,5	-39,6	-77,4	-57,4	115,4
R- <sub>H</sub> O	-108,6	-216,4	-	-227,6	-86,9
E <sub>T</sub> (R- <sub>H</sub> O)	-	326,0	-	313,8	308,4
*R- <sub>H</sub> OOO <sup>•</sup> <sub>макс</sub>	186,3	120,2	-	102,4	275,2
*R- <sub>H</sub> OOO <sup>•</sup> <sub>мин</sub>	-	109,6	-	86,2	221,5
*R- <sub>H</sub> OOO <sup>•</sup>	186,3	114,9	-	94,3	248,4

Примечание. <sup>a</sup> Рассчитано по уравнению  $\Delta H_f^\circ(\text{ROH}) = 4,926(-0,797 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{RH}) + \Delta H_f^\circ(\text{RCH}_3)) - 3,6$  с использованием значения  $\Delta H_f^\circ(\text{RCH}_3) = 3,9$  [15]; <sup>b</sup> рассчитано по уравнению  $\Delta H_f^\circ(\text{ROOH}) = 0,174 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{RH}) + 0,826 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{ROH}) + 48,1$ , приведенному в [15]; <sup>в</sup> рассчитано с помощью  $\Delta H_f^\circ(\text{RO}^\bullet)$  и  $D(\text{RO}-\text{OR})$ , в качестве  $D(\text{RO}-\text{OR})$  использовали среднее значение соответствующей прочности связи в диэтил- и дигретбутилпероксиде [18].

Абсолютная погрешность рассчитанных значений  $\Delta H_f^\circ$  не превышает 2 в случае ROOH, ROO<sup>•</sup> и RO<sup>•</sup>, 7 в случае ROOOOR и 16 кДж/моль — для ROOH и ROO<sup>•</sup>.

Оценка величин  $\Delta H_f^\circ(\text{R-}_H\text{OOO}^\bullet)$ . Поскольку точное определение значения  $\Delta H_f^\circ(\text{R-}_H\text{OOO}^\bullet)$  в настоящее время, по-видимому, невозможно, оценим верхнюю и нижнюю границы этой величины. Для расчета нижней границы рассмотрим реакцию, которая обеспечивает хемилюминесценцию в видимой и ИК-областях спектра при рекомбинации пероксильных радикалов [23]



Теплота этой реакции  $\Delta H^\circ(12)$  равна

$$\Delta H^\circ(12) = \Delta H_f^\circ(\text{R-}_H\text{O}) - \Delta H_f^\circ(\text{R-}_H\text{OOO}^\bullet). \quad (\text{VII})$$

Хемилюминесценция (ХЛ) наблюдается при условии, когда разность энергии активации и энтальпии акта химвозбуждения не меньше энергии возбужденного состояния эмиттера ХЛ,  $E_{12} - \Delta H^\circ(12) \geq E_T(\text{R-}_H\text{O})$  [23]. Поскольку для реакции взаимодействия вторичных ROO<sup>•</sup>-радикалов  $E_{12} \ll \ll |\Delta H^\circ(12)|$ , можно записать

$$-\Delta H^\circ(12) \geq E_T(\text{R-}_H\text{O}). \quad (\text{VIII})$$

Комбинируя выражения (VII) и (VIII), получим

$$\Delta H_f^\circ(\text{R-}_H\text{OOO}^\bullet)_{\text{мин}} = E_T(\text{R-}_H\text{O}) + \Delta H_f^\circ(\text{R-}_H\text{O}). \quad (\text{IX})$$

Значения  $\Delta H_f^\circ(\text{R-}_H\text{O})$  брали в работах [16, 17], а  $E_T$  — в [23, 24].

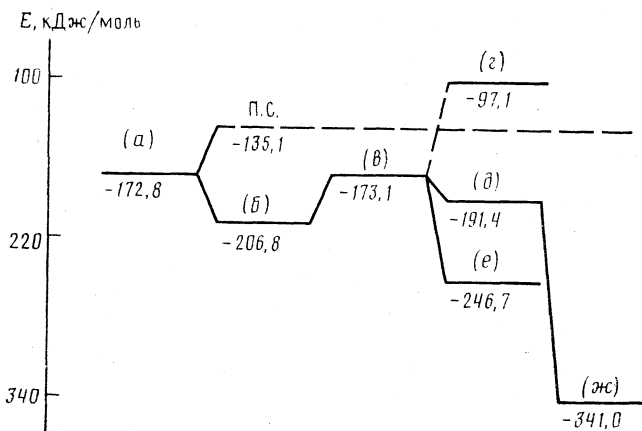


Рис. 1. Термохимическая диаграмма процесса гибели *трет*-бутилпероксильных радикалов:  $\text{ROO}^\bullet + \text{OOR}$  (а),  $\text{ROOOOR}$  (б),  $\text{RO}^\bullet + \text{OOOR}$  (в),  $\text{RO}^\bullet + {}^1\text{O}_2 + \text{OR}$  (г),  $\text{RO}^\bullet + \text{O}_2 + \text{OR}$  (д),  $\text{ROOR} + {}^1\text{O}_2$  (е),  $\text{ROOR} + \text{O}_2$  (ж)

Для расчета верхней границы  $\Delta H_f^\circ(\text{R-}_\text{H}\text{OOO}^\bullet)$  рассмотрим реакцию  $\text{R-}_\text{H}\text{OOO}^\bullet + \text{H} \rightarrow \text{ROOO}^\bullet$ , согласно которой

$$D(\text{H-R-}_\text{H}\text{OOO}) = \Delta H_f^\circ(\text{R-}_\text{H}\text{OOO}^\bullet) + \Delta H_f^\circ(\text{H}) - \Delta H_f^\circ(\text{ROOO}^\bullet). \quad (\text{X})$$

Комбинация уравнений (V) и (X), а также предположение, что прочность связи  $\alpha\text{-C-H}$  в радикале  $\text{ROOO}^\bullet$  не превышает прочности связи  $\alpha\text{-C-H}$  в спиртах ( $D(\text{H=C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}) = 377,8$  [18]), приводят к следующему уравнению:

$$\Delta H_f^\circ(\text{R-}_\text{H}\text{OOO}^\bullet)_{\text{макс}} = \Delta H_f^\circ(\text{ROOH}) + 317,3. \quad (\text{XI})$$

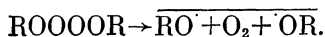
Для дальнейших расчетов использовали среднее значение между верхним и нижним пределами величин  $\Delta H_f^\circ(\text{R-}_\text{H}\text{OOO}^\bullet)$ . При этом относительная ошибка определения энтальпии образования бирадикала не превышала 10%. Литературные и рассчитанные значения  $\Delta H_f^\circ$ , используемые в данной работе, приведены в табл. 1. Энергию синглетного кислорода в состоянии  ${}^1\Delta_g$  брали в работе [25],  $E({}^1\Delta_g) = 94,3$ ,  $\Delta H_f^\circ(\text{HOO}^\bullet) = 12,6$  [8],  $\Delta H_f^\circ(\text{HOOH}) = -135,9$  [26].

### Обсуждение результатов

При взаимодействии третичных пероксильных радикалов, не имеющих *H*-атома в  $\alpha$ -положении к пероксильной группе, процесс гибели  $\text{ROO}^\bullet$  описывается реакциями (1)–(3), (6), (7), (13) приведенной схемы. На рис. 1 для этого механизма приведена термохимическая диаграмма на примере гибели *трет*-бутилпероксильных радикалов. Этот механизм хорошо известен, поэтому остановимся лишь на принципиальных моментах, не нашедших однозначного толкования.

Это относится, во-первых, к механизму образования радикалов  $\text{RO}^\bullet$  из тетроксидов. В работе [19] авторы сделали заключение о последовательном распаде тетроксидов на  $\text{RO}$  и  $\text{OOOR}$ , а затем на два алкоксильных радикала и кислород. Этот вывод основан на величине *A*-фактора константы скорости необратимого распада тетроксидов ( $\lg A = 16,6$ ), ха-

рактерного для разрыва одинарной связи в жидкой фазе. Однако термодимические расчеты, проведенные Бенсоном [27], показали, что энергетически приемлемым является согласованный разрыв двух связей  $O=O$  тетроксида



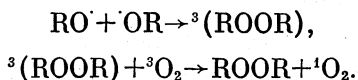
В то же время, эта реакция является запрещенной по правилу сохранения спина, если кислород выделяется в основном состоянии, а образование синглетного кислорода невозможно с термодимической точки зрения [27].

Важным этапом на пути преодоления этих противоречий явилась работа [15], в которой автор установил весьма точные соотношения между теплотами образования различных кислородсодержащих соединений. Из этой работы следует, что значения  $\Delta H_f^\circ(ROO\cdot)$  в работах Бенсона сильно завышены. На рис. 1 показано, что теплота реакции

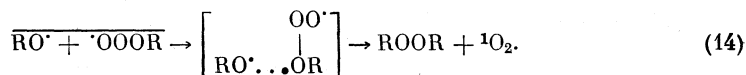


удовлетворяет экспериментально наблюдаемой энергии активации процесса гибели радикалов  $(CH_3)_3COO\cdot$ , равной 37,7 [27]. Следовательно, распад тетроксидов протекает несогласованно. На основании анализа работ по рекомбинации пероксильных радикалов такой же вывод был сделан в работе [2].

Вторым дискуссионным моментом рассматриваемого механизма является вопрос о путях образования синглетного кислорода, наблюдаемого при рекомбинации третичных пероксирадикалов [28]. Поскольку реакция (3) не обеспечивает образование синглетного кислорода (рис. 1), можно предположить, что образование последнего происходит в клетке растворителя при рекомбинации радикалов  $RO\cdot$  с передачей высвобождающейся энергии на кислород



Однако триплетное состояние пероксидов является диссоциативным [24], поэтому наиболее вероятным представляется следующий механизм образования синглетного кислорода:



Эта реакция идет с сохранением спина, а также приемлема с энергетической точки зрения (рис. 1).

Кроме рассмотренного механизма, образование синглетного кислорода, по-видимому, может происходить в реакциях с участием первичных и вторичных пероксирадикалов, образующихся либо при деструкции радикалов  $RO\cdot$ , либо при окислении первичных или вторичных связей  $C-H$  углеводородов, содержащих различные связи  $C-H$ . Так, для кумилпероксирадикалов предположено [28], что  ${}^1O_2$  образуется при рекомбинации радикалов  $CH_3OO\cdot$  (а также при распаде тетроксидов). Как известно [29], эти радикалы образуются в процессе гибели кумилпероксирадикалов. При окислении кумола хемиллюминесценция в видимой области спектра обусловлена реакциями с участием радикалов  $PhCH(CH_3)CH_2OO\cdot$  [30]. Эти радикалы, следовательно, могут вызывать ХЛ в ИК-области, так как об-



## Энтальпии реакций, составляющих механизм гибели пероксильных радикалов

Реакция	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	цикло-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	Ph(CH <sub>3</sub> )CH
(+1)	-34,0	-34,0	-34,0	-34,0	-34,0
(2)	38,2	35,3	33,7	34,5	42,1
(3)	-13,8	-16,7	-18,3	-17,5	-9,9
(14)	-70,4	-76,9	-73,6	-77,7	-70,1
(4)	-269,8	-308,6	-	-301,2	-340,9
(4) <sup>a</sup>	-	17,4	-	12,6	-32,5
(5)	-54,0	-61,6	-	-68,0	-88,0
(7)	-150,9	-154,5	-149,6	-154,5	-154,5
(8)	-335,1	-376,2	-	-372,4	-413,4
(8) <sup>a</sup>	-	-50,2	-	-58,6	-105,0
(9)	147,3	144,4	142,8	143,6	151,2
(10)	-269,8	-308,6	-	-301,2	-340,9
(10) <sup>a</sup>	-	17,4	-	12,6	-32,5
(11)	-226,4	-228,7	-229,3	-232,3	-233,6
(11) <sup>b</sup>	-132,1	-134,4	-135,0	-138,0	-139,3
(12)	-294,9	-331,3	-	-321,9	-335,3
(12) <sup>a</sup>	-	-5,3	-	-8,1	-26,9
(12) <sup>b</sup>	-200,6	-237,0	-	-227,6	-241,0

Примечание. <sup>a</sup> С образованием триплетно-возбужденного кетона, <sup>b</sup> с образованием синглетного кислорода.

разование возбужденных кетона и кислорода происходит в одной и той же реакции по альтернативному пути [23, 31].

Термохимические аспекты процесса гибели первичных и вторичных пероксильных радикалов изучали на примере радикалов CH<sub>3</sub>OO·, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>СНОО·, цикло-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>OO· и Ph(CH<sub>3</sub>)СНОО·. Энтальпии реакций, составляющих механизм этого процесса, зависят от природы заместителя, образующего пероксирадикал (табл. 2). При этом, однако, не нарушается качественная сторона механизма гибели радикалов ROO·. Поэтому на рис. 2, 3 приведена термохимическая диаграмма только для процесса гибели радикалов (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>СНОО·. Выводы, сделанные на основе этой диаграммы, остаются в силе и для других пероксирадикалов.

Как следует из рис. 2, 3, предложенный в [1, 2] механизм гибели радикалов ROO· состоятелен с термохимической точки зрения. Это относится и к ключевой реакции (2) — несинхронному гомолизу тетроксидов. Теплота этой реакции (табл. 2) весьма близка к теплоте равновесного образования тетроксидов и объясняет маленькую энергию активации реакции гибели вторичных и первичных ROO· в жидкой фазе [32] и, с учетом погрешности наших расчетов, нулевую или даже отрицательную энергию активации в газовой фазе [33]. В настоящих расчетах принята энергия активации  $E=8,4$ , определенная при изучении кинетики рекомбинации вторичных радикалов ROO· различного строения [34].

Радикальная пара, образующаяся при несинхронном гомолизе тетроксидов, имеет три основные возможности дальнейшего превращения — реакции (3) — (5). Реакция (3), как отмечалось выше, характерна для третичных пероксирадикалов. Реакция (5) предложена в [23] для объяснения механизма образования эмиттеров хемиллюминесценции при рекомбинации радикалов ROO·. Реакция (4) предложена в [1, 2] на основе анализа работ по продуктам рекомбинации пероксирадикалов. Реакция (4) значительно экзотермичнее реакций (3), (5), что, согласно правилу По-

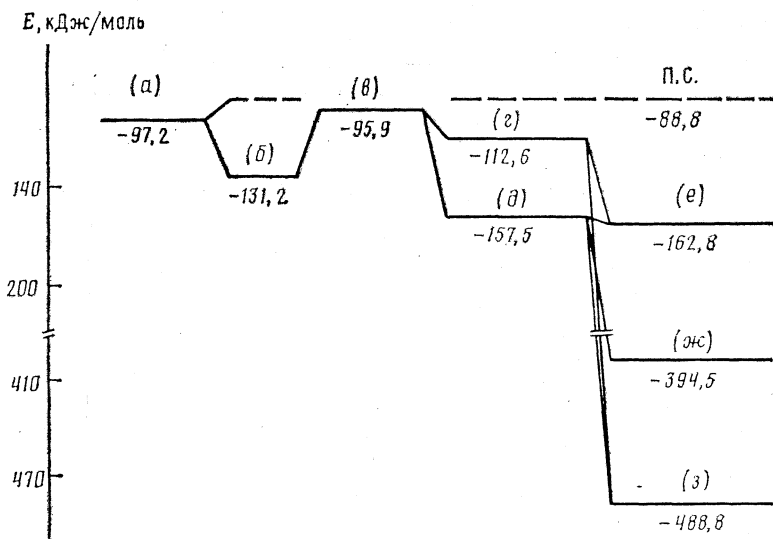


Рис. 2. Термохимическая диаграмма процесса гибели изопронилпероксильных радикалов:  $\text{ROO}^* + \text{OOR}$  (а),  $\text{ROOOOR}$  (б),  $\text{RO}^* + \text{OOR}$  (в),  $\text{RO}^* + \text{O}_2 + \text{OR}$  (г),  $\text{ROH} + \text{R}_{\text{H}}\text{OOO}^*$  (д),  $^3(\text{R}_{\text{H}}\text{O}) + \text{ROH} + \text{O}_2$  (е),  $\text{R}_{\text{H}}\text{O} + \text{ROH} + ^1\text{O}_2$  (ж),  $\text{R}_{\text{H}}\text{O} + \text{ROH} + \text{O}_2$  (з)

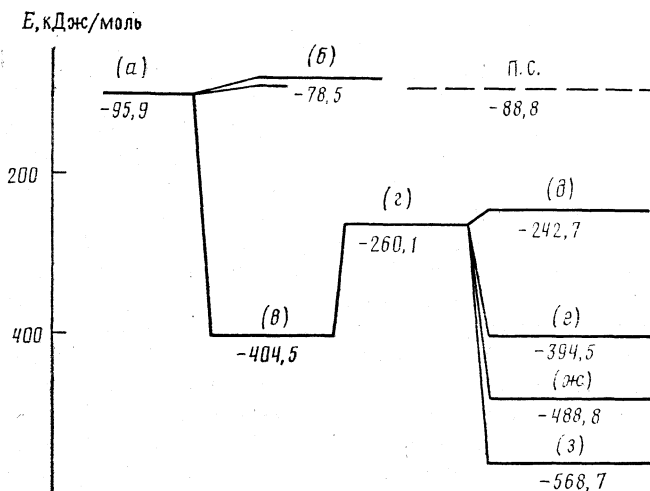


Рис. 3. Термохимическая диаграмма реакций с участием гидротриоксида, R соответствует изопронильному радикалу:  $\text{RO}^* + \text{OOR}$  (а),  $^3(\text{R}_{\text{H}}\text{O}) + \text{ROOOH}$  (б),  $\text{R}_{\text{H}}\text{O} + \text{ROOOH}$  (в),  $\text{R}_{\text{H}}\text{O} + \text{RO}^* + \text{OOH}$  (г),  $^3(\text{R}_{\text{H}}\text{O}) + \text{R}_{\text{H}}\text{O} + \text{HOOH}$  (д),  $\text{R}_{\text{H}}\text{O} + \text{ROH} + ^1\text{O}_2$  (е),  $\text{R}_{\text{H}}\text{O} + \text{ROH} + \text{O}_2$  (ж),  $\text{R}_{\text{H}}\text{O} + \text{R}_{\text{H}}\text{O} + \text{HOOH}$  (з)

ляни — Семенова, соответствует меньшей энергии активации реакции (4). Таким образом, наилучшим условием проявления этой реакции, ведущей к избытку кетона в продуктах рекомбинации, является возможно более низкая температура. Данные работ [35—38] полностью подтверждают этот вывод, что свидетельствует в пользу предложенного в [1, 2] механизма гибели пероксильных радикалов.

Процесс гибели первичных и вторичных пероксильных радикалов сопровождается хемилюминесценцией в видимой и инфракрасной областях спектра. В работах [23, 31] показано, что образование возбужденных кетона и кислорода предшествует бирадикал  $\text{R}_{-n}\text{OOO}^{\bullet}$ . Результаты наших расчетов (табл. 2) подтверждают реальность этого механизма. Кроме того, образование возбужденного кетона может происходить при диспропорционировании алкоксильных радикалов — реакция (8). Экспериментальным подтверждением этого вывода является наблюдение хемилюминесценции при распаде вторичных и первичных гипонитритов [39, 40].

Как свидетельствуют термохимические расчеты, существует еще один источник хемилюминесценции при рекомбинации пероксирадикалов. Это реакции с участием гидротриоксида, причем образование триплетного кетона возможно как на стадии образования  $\text{ROOOH}$  — реакция (4), так и при распаде гидротриоксида — реакция (10). Распад гидротриоксидов, по-видимому, протекает по механизму, включающему промежуточное образование радикальной пары  $\text{RO}^{\bullet}\text{OOH}$ , — реакция (9). Согласно [15], эта связь наименее прочна в гидротриоксидах и составляет  $\sim 144$  кДж/моль для алкильных  $\text{ROOOH}$  независимо от строения R. Эта величина в пределах погрешности расчета согласуется с данными табл. 2. Дальнейшее диспропорционирование этой радикальной пары ведет к образованию конечных продуктов реакции рекомбинации, в том числе и в электронно-возбужденных состояниях. Синглетный кислород образуется по реакции (11). Эти выводы подтверждаются данными работы [41], в которой найдено, что гидротриоксиды являются источниками ХЛ в видимой и ИК-областях спектра, причем образование  ${}^1\text{O}_2$  протекает с большими квантовыми выходами: при распаде гидротриоксида этанола  $\phi^* = 0,10$  ( $T = 253$  К,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ). Таким образом, при рекомбинации вторичных и первичных радикалов  $\text{ROO}^{\bullet}$  образование возбужденных частиц, приводящее к хемилюминесценции, может происходить по нескольким реакциям.

Как следует из табл. 2, процессы гибели первичных и вторичных радикалов  $\text{ROO}^{\bullet}$  характеризуются близкими значениями  $\Delta H^{\circ}$  реакций. Однако константы скорости реакций гибели этих радикалов существенно различаются [5, 32]. Причиной этого различия, возможно, является существенно большее значение константы равновесного образования тетроксидов первичных пероксирадикалов [2]. Увеличение значения  $K_1$  связано, по-видимому, с увеличением  $\Delta S^{\circ}$  этой реакции, что, естественно, не отражается в термохимических расчетах.

Термохимический анализ механизма гибели пероксильных радикалов приводит к следующим выводам.

1. Механизм гибели радикалов  $\text{ROO}^{\bullet}$ , предложенный в [1, 2], полностью подтверждается термохимическими расчетами.

2. Основной реакцией расходования тетроксидов является его несинхронный гомолиз.

3. Радикальная пара  $\text{RO}^{\bullet}\text{OOOR}$ , образованная при распаде вторичных и третичных тетроксидов, претерпевает диспропорционирование по двум направлениям с образованием или гидротриоксида  $\text{ROOOH}$ , или бирадикала  $\text{R}_{-n}\text{OOO}^{\bullet}$ . Эти реакции полностью объясняют экспериментальную температурную зависимость отношения концентраций основных продуктов рекомбинации  $\text{ROO}^{\bullet}$  (спирт/кетон).

4. В отличие от традиционных механизмов образования эмиттеров ХЛ [23, 31], последняя может быть вызвана в реакциях образования и распада гидротриоксидов (первичные и вторичные пероксирадикалы), а так-

же при взаимодействии радикалов  $RO^{\cdot}$  и  $^{\cdot}OOOR$ , ведущем к диалкилпероксиду и кислороду (третичные пероксирадикалы).

Авторы выражают глубокую признательность Е. Т. Денисову и Т. Г. Денисовой за помощь в работе и полезные замечания, В. Д. Комиссарову за инициирование и поддержку этой работы и Г. Л. Шарипову за помощь в обсуждении ряда вопросов.

#### Список литературы

1. Денисов Е. Т. // Нефтехимия. 1986. Т. 26. № 6. С. 723.
2. Хурсан С. Л., Мартемьянов В. С., Денисов Е. Т. // Кинетика и катализ. 1990. Т. 31. № 5. С. 1031.
3. Russell G. A. // J. Amer. Chem. Soc. 1957. V. 79. № 14. P. 3871.
4. Khursan S. L., Martemianov V. S. // React. Kinet. Catal. Lett. 1989. V. 40. № 2. P. 253.
5. Khursan S. L., Martemianov V. S. // Ibid. 1989. V. 40. № 2. P. 269.
6. Benson S. W. // J. Amer. Chem. Soc. 1965. V. 87. № 5. P. 972.
7. Бенсон С. Термохимическая кинетика. М.: Мир, 1974. 308 с.
8. Benson S. W. // Oxid. Commun. 1982. V. 2. № 3-4. P. 169.
9. Comprehensive chemical kinetics. V. 16./Ed. by C. H. Bamford, C. F. H. Tipper. Amsterdam e. a.: Elsevier. 1980. 264 p.
10. Денисов Е. Т., Денисова Т. Г. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 2. С. 304.
11. Денисова Т. Г., Денисов Е. Т. // Там же. 1987. Т. 61. № 10. С. 2616.
12. Ван-Чин-Сян Ю. Я., Качурина Н. С. // Там же. 1985. Т. 59. № 2. С. 390.
13. Ван-Чин-Сян Ю. Я., Качурина Н. С. // Там же. 1987. Т. 61. № 13. С. 3073.
14. Финкельштейн Е. Л., Герасимов Г. Н. // Там же. 1984. Т. 58. № 4. С. 942.
15. Комиссаров В. Д. Энтальпии образования  $RON$ ,  $ROOH$ ,  $ROOOH$  и соответствующих окисильных радикалов (препринт). Уфа, 1989. 22 с.
16. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. М.: Мир, 1971. 807 с.
17. Васильев И. А., Петров В. М. Термодинамические свойства кислородсодержащих органических соединений. Л.: Химия, 1984. 238 с.
18. Гурвич Л. В., Карачаев Т. В., Кондрагов В. Н. и др. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М., Наука, 1974. 351 с.
19. Adamic K., Howard J. A., Ingold K. U. // Canad. J. Chem. 1969. V. 47. № 20. P. 3803.
20. Bennett J. E., Brown D. M., Mile B. // Trans. Faraday Soc. 1970. V. 66. P. 397.
21. Furimsky E., Howard J. A., Selwyn J. // Canad. J. Chem. 1980. V. 58. № 7. P. 677.
22. Bennett J. E., Brunton G., Smith J. R. L. et al. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1987. Pt 1. V. 83. № 8. P. 2421.
23. Беляков В. А., Васильев Р. Ф., Федорова Г. Ф. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1978. Т. 42. № 3. С. 613.
24. Барлтроп Дж., Койл Дж. Возбужденные состояния в органической химии. М.: Мир, 1978. 446 с.
25. Шинкаренко Н. В., Алесковский В. Б. // Успехи химии. 1981. Т. 50. № 3. С. 406.
26. Гурвич Л. В., Вейц И. В., Медведев В. А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т. 1. Кн. 2. М.: Наука, 1978. 328 с.
27. Nangia P. S., Benson S. W. // Int. J. Chem. Kinet. 1980. V. 12. № 1. P. 29.
28. Kapofsky J. R. // J. Org. Chem. 1986. V. 51. № 17. P. 3386.
29. Howard J. A. // Adv. Free Radical Chem. 1972. V. 4. P. 49.
30. Беляков В. А., Васильев Р. Ф., Федорова Г. Ф. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 239. № 2. С. 344.
31. Беляков В. А., Васильев Р. Ф., Иванова Н. М. и др. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1987. Т. 51. № 3. С. 540.
32. Landolt-Bornstein. New Series. Group II. V. 13. Subv. d. Berlin e. a.: Springer-Verlag. 1984. 431 p.
33. Sander S. P., Watson R. T. // J. Phys. Chem. 1981. V. 85. № 20. P. 2960.
34. Николаев А. И. Кинетика реакций алкильных, алкилпероксидных и алкилсульфонильных радикалов друг с другом: Дис. ... канд. хим. наук. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1984. 211 с.
35. Bennett J. E., Summers R. // Canad. J. Chem. 1974. V. 52. № 8. P. 2433.
36. Bennett J. E., Brunton G., Smith J. R. L. et al. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1987. Pt 1. V. 83. № 8. P. 2433.

37. Тавадян Л. А. // Химическая физика. 1986. Т. 5. № 1. С. 63.
38. Тавадян Л. А., Нубарян Т. К., Тоникян А. К., Налбандян А. Б. // Арм. хим. журн. 1987. Т. 40. № 6. С. 343.
39. Quinga E. M. Y., Mendenhall G. D. // J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. № 21. P. 6520.
40. Quinga E. M. Y., Mendenhall G. D. // J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. № 3. P. 474.
41. Кабальнова Н. Н. Органические гидротриоксиды как источники синглетного кислорода: Дис. ... канд. хим. наук. Уфа: ИХ БНЦ УрО АН СССР, 1988. 166 с.

Академия наук СССР  
Уральское отделение  
Башкирский научный центр  
Институт химии  
Уфа

Поступила в редакцию  
24.I.1990

Башкирский государственный  
университет  
Уфа

УДК 534.6

© 1991 г.

Атоян В. А.

## ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСНЫХ СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ КЕТОНОВ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 273—473 К И ДАВЛЕНИЙ 0,1—156,8 МПа

Приведены результаты экспериментального исследования равновесных свойств диметил-, метилэтил-, диэтил-, метилбутил-, дипропил- и метилгексилкетонров в интервале температур 273—473 К и давлений 0,1—156,8 МПа.

Для теоретического определения скорости звука в жидкостях обычно используются модельные и строгие количественные теории жидкого состояния. В работах [1—7] получено уравнение для скорости распространения звука при изохорическом процессе

$$c = KT^{1/2}, \quad (1)$$

где коэффициент  $K$  определяется из данных при атмосферном давлении и прямо пропорционально зависит от плотности жидкости. Автором [8] было показано, что уравнение (1) для нормальных жидкостей выполняется с достаточной точностью.

Проверка, проведенная в данной работе, показала, что уравнение (1) для диметил- — метилгексилкетонров в исследованном интервале температур в пределах ошибки 5% не выполняется. Нами видоизменена данная формула, которая, например, для дипропилкетона в интервале плотностей 720—820 кг·м<sup>-3</sup> принимает вид

$$c = (75 - 3\Delta n/2) T^{1/2} = K_1 T^{1/2}, \quad (1')$$

где  $\Delta n$  — численно равняется разности чисел атомов углеродов в данной молекуле и молекуле первого члена ряда кетонров. Для плотностей дипропилкетона 820, 800, 780, 760, 740, 720 кг·м<sup>-3</sup> коэффициент  $K_1$  принимает значения соответственно 75, 69, 63, 57, 51 и 45. Результаты вычисления скорости распространения звука по формуле (1') в дипропилкетоне для указанных плотностей приведены в табл. 1. Отклонение вычисленных значений от экспериментальных (рис. 1) составляет не более 5% (за исключением данных при плотности 780 кг·м<sup>-3</sup> в интервале температур 438,16—478,16 К (6—9%) и 740 кг·м<sup>-3</sup> при 477,16 К (6%)).

С целью выяснения границы применимости формулы (1') были проведены акустические исследования в растворах следующих кетонров: диметил- (I), метилэтил- (II), диэтил- (III), дипропил- (IV), метилгексилкетон (V). Для всех исследованных кетонров выявлена интересная закономерность, выражающаяся в том, что коэффициент  $K_1$  имеет приблизительно постоянные вышеуказанные значения. На рис. 2 и в табл. 2 приведены вычисленные значения скорости звука, которые сопоставлены с экспериментальными при одинаковых плотностях. Из приведенных данных следует, что результаты согласуются с точностью ~5% в широком

Таблица 1

Сравнение значений скорости распространения звука ( $c$ , м·с<sup>-1</sup>), вычисленных по формуле (1'), с экспериментальными значениями в дифроилкетоне при плотностях от 720 до 820 кг·м<sup>-3</sup>

$T, K$	$c_{\text{э}}$	$c_{\text{в}}$	$T, K$	$c_{\text{э}}$	$c_{\text{в}}$	$T, K$	$c_{\text{э}}$	$c_{\text{в}}$	$T, K$	$c_{\text{э}}$	$c_{\text{в}}$	$T, K$	$c_{\text{э}}$	$c_{\text{в}}$
820	1283	1278	800	1205	1220	780	1122	1152	760	1038	1076	740	954	992
290,56	1318	1292	312,76	1231	1237	334,16	1146	1169	356,16	1062	1094	378,16	975	1010
296,96	1332	1310	321,16	1257	1252	344,56	1171	1186	368,16	1088	1108	392,16	998	1024
305,16	1359	1328	329,16	1275	1271	354,16	1190	1204	378,16	1094	1127	403,16	1020	1042
313,56	1377	1330	339,16	1277	1289	365,16	1198	1224	391,16	1112	1147	417,56	1026	1060
324,56	1391	1365	349,16	1300	1311	377,16	1213	1243	404,16	1123	1166	432,16	1035	1079
331,16	1405	1383	360,76	1316	1328	389,16	1224	1262	418,16	1135	1184	447,96	1044	1096
340,16	1407	1401	370,16	1326	1347	401,16	1238	1279	431,16	1147	1201	461,96	1053	1114
349,16	1428	1424	381,16	1330	1368	412,16	1241	1299	444,16			477,16		
360,16	1432	1443	393,16	1335	1388	425,16	1246	1319						
370,16	1444	1461	404,16	1353	1404	438,16	1258	1335						
379,56	1452	1480	414,16	1359	1423	449,16	1265	1353						
389,36	1460	1498	425,16			461,16								
399,16	1465	1520												
410,16	1472	1539												
421,16	1480	1556												
430,16														

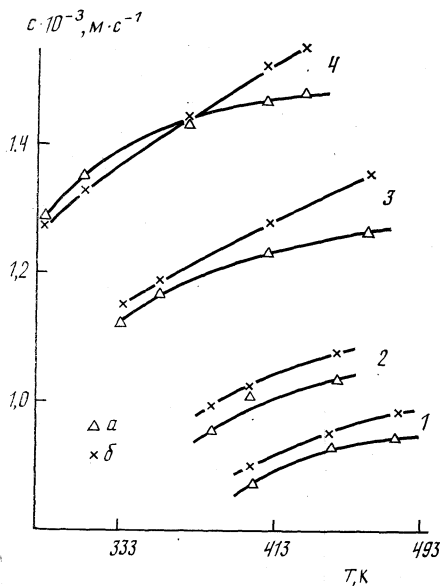


Рис. 1

Рис. 1. Изохоры скорости распространения звука ( $a$  – экспериментальные,  $b$  – рассчитанные по формуле (1')) в дипропилкетоне при плотностях 720 (1), 740 (2), 780 (3), 820  $\text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$  (4)

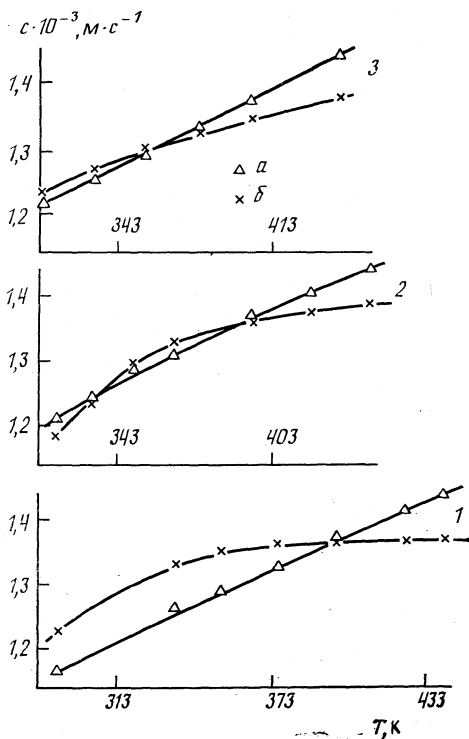


Рис. 2

Рис. 2. Экспериментальные ( $a$ ) и рассчитанные по формуле  $c=69 T^{1/2}$  ( $b$ ) изохоры скорости распространения звука при  $\rho=800 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$ : 1 – диметил-, 2 – диэтил-, 3 – метилгексилкетон

интервале температур и плотностей. Следовательно, зная экспериментальные значения скорости распространения звука для одного кетона при изохорическом процессе, можно с точностью  $\sim 5\%$  вычислить ее значения для любого другого кетона в гомологическом ряду в жидком состоянии.

Таким образом, из анализа результатов измерения скорости звука в исследованных кетонах при  $V=\text{const}$  следует, что они качественно и количественно согласуются, в основном, с рассчитанными по формуле (1'). С другой стороны, как следует из рис. 3, с ростом плотности скорость звука при изотермическом процессе увеличивается. В то же время при постоянном давлении она уменьшается линейно, т. е. указанные зависимости отличаются знаком коэффициента наклона. Можно предположить, что данная особенность обусловлена зависимостью скорости звука от плотности, изменяющейся линейно в случае изобарного процесса. На этом основании зависимость (1) можно представить в следующем виде:

$$c=c_0+a_1(\rho-\rho_0)+a_2(\rho-\rho_0)^2, \quad (2)$$

где  $c_0$ ,  $\rho_0$  – значения скорости звука и плотности при давлении  $10^5 \text{ Па}$ ;  $\rho$  – плотность при давлении  $p$ ;  $a_1$ ,  $a_2$  – коэффициенты, меняющиеся с температурой. По данной зависимости (рис. 3) можно вычислить скорость



Сравнение значений скорости звука, вычисленных по формуле  $c = 69 T^{1/2}$  с экспериментальными при  $\rho = 800 \text{ кг·м}^{-3}$  для кетонов I-V

T, К	$c_{\text{э}}$	$c_{\text{в}}$	T, К	$c_{\text{э}}$	$c_{\text{в}}$	T, К	$c_{\text{э}}$	$c_{\text{в}}$	T, К	$c_{\text{э}}$	$c_{\text{в}}$
286	1167	1224	309,16	1213	1182	312,76	1220	1205	313,16	1221	1232
332	1267	1335	316,16	1227	1210	321,16	1237	1231	322,76	1240	1250
343	1278	1346	323,16	1240	1237	329,16	1252	1257	332,36	1257	1268
353	1296	1358	331,56	1257	1265	339,16	1271	1275	341,56	1275	1283
362	1313	1360	339,56	1272	1280	349,16	1289	1277	352,16	1295	1302
374	1334	1363	348,96	1289	1296	360,76	1311	1300	363,16	1315	1310
385	1354	1366	358,56	1307	1316	370,16	1328	1316	373,16	1333	1326
398	1377	1368	363,46	1316	1330	381,16	1347	1326	384,16	1352	1334
411	1399	1370	376,16	1338	1342	393,16	1368	1330	393,56	1370	1346
424	1421	1373	385,16	1354	1354	404,56	1388	1335	404,56	1389	1356
440	1447	1375	395,96	1373	1362	414,16	1404	1353	414,16	1404	1368
			405,96	1390	1372	425,16	1423	1359	426,16	1424	1370
			417,56	1411	1380				437,16	1442	1372
			427,76	1428	1385						
			440,76	1449	1388						

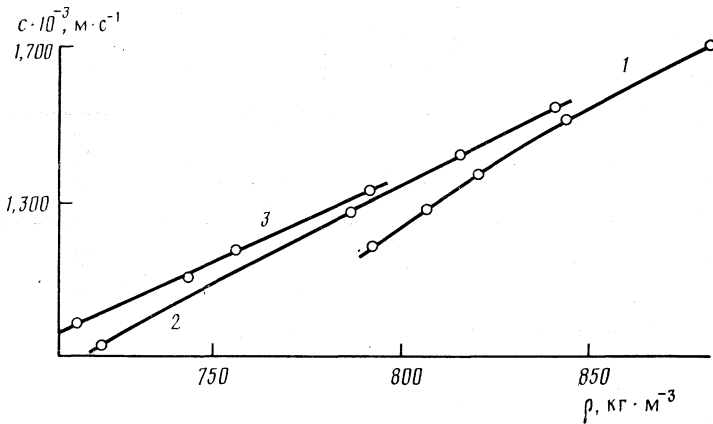


Рис. 3. Зависимости скорости распространения звука в диметилкетоне от плотности при 293 (1), 373 (2), 473 К (3)

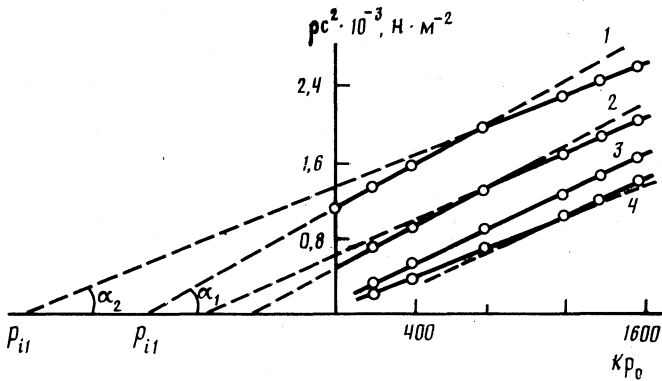


Рис. 4. Изотермы  $\rho c^2$  для диметилкетона при 293 (1), 373 (2), 433 (3), 473 К (4)

звуча при любых значениях плотностей (температур и давлений) с допустимой точностью, если известны величины  $c_0$  и  $\rho_0$  при начальном значении давления ( $50 \cdot 10^5$  Па,  $100 \cdot 10^5$  Па и т. д.).

Уравнение Тэта [9] наиболее хорошо описывает состояние жидкости, хотя оно теоретически недостаточно обосновано. Из данного уравнения автором [10] получено модифицированное уравнение (изотропное уравнение жидкости) в виде

$$\rho c^2 = \Gamma_s (p + p_i), \quad (3)$$

где  $\rho$ ,  $c$  — плотность и скорость звука в жидкости,  $\Gamma_s$  — постоянная,  $p_i$  — внутреннее и  $p$  — внешнее давление.

Для наших исследований представляет определенный интерес использование данного уравнения, поскольку в него входят как акустические величины, так и параметры состояния. Уравнение (3) анализируется во многих работах, например, в работе [11]. Из его анализа следует, что существует два интервала давлений по изотермам  $\rho c^2$  [12], в которых выполняются условия:  $\Gamma_{s1} = \text{const}$ ,  $p_{i1} = \text{const}$  для первой области и  $\Gamma_{s2} = \text{const}$ ,  $p_{i2} = \text{const}$  для второй области, т. е. в каждой из этих областей зависимость

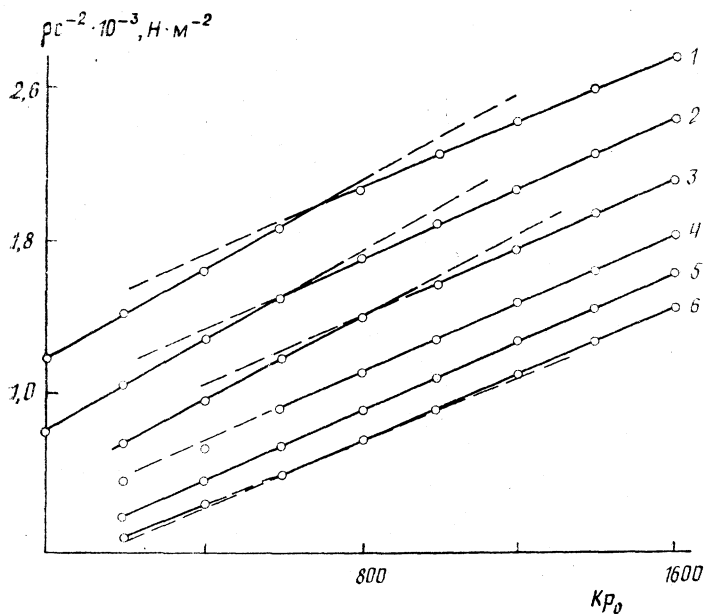


Рис. 5. Изотермы  $\rho c^2$  для метилэтилкетона при 293 (1), 333 (2) 373 (3), 433 (4), 453 (5), 473 К (6)

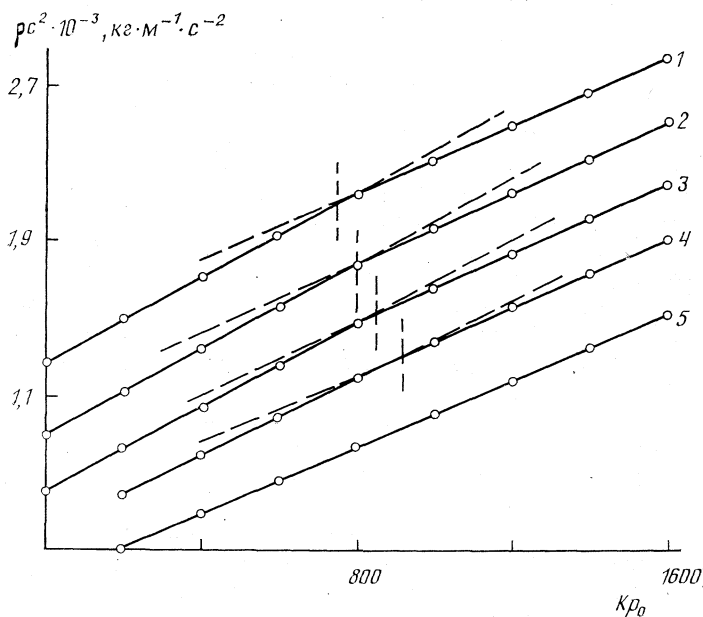


Рис. 6. Изотермы  $\rho c^2$  для диэтилкетона при 293 (1), 333 (2), 373 (3), 413 (4), 473 К (5)

величины  $\rho c^2$  от давления является линейной. Следует отметить, что область перехода находится как для нормальных, так и для ассоциированных жидкостей при 293 К и в пределах  $8 \cdot 10^7$  Па [11]. Так как область исследования в данной работе по давлению составляет  $10^5$ – $16 \cdot 10^5$  Па, то оче-

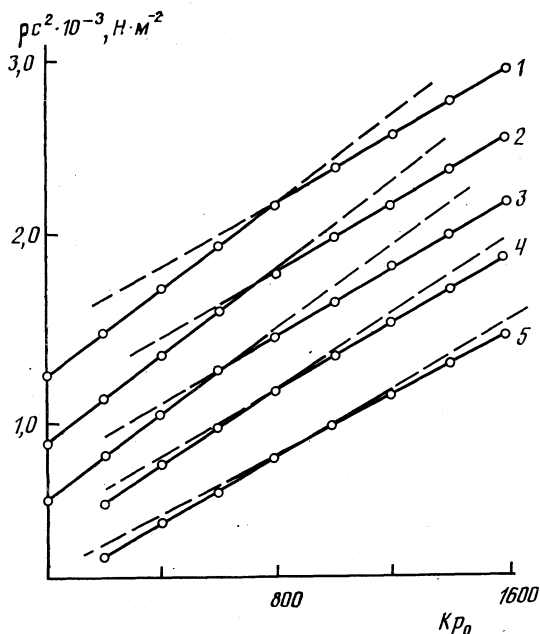


Рис. 7. Изотермы  $\rho c^2$  для метилбутилкетона при 293 (1), 333 (2), 373 (3), 413 (4), 473 К (5)

видна правомерность применения уравнения (3) к нашим объектам исследования.

На рис. 4–8 показаны изотермы  $\rho c^2$  кетонов I–V. Для диметилкетона (рис. 4) области  $\Gamma_{s1}$  и  $\Gamma_{s2}$  существуют до  $\sim 433$  К, причем точка изгиба изотермы перемещается по давлению от  $800p_0$  до  $\sim 1100p_0$ . Угол  $\alpha_1$ , образованный между первой областью изотермы и абсциссой (осью давления) больше угла  $\alpha_2$  — между второй областью и осью давления. При температуре  $T' = 433$  К точка перегиба исчезает и  $\Gamma_s = \text{const}$ ,  $p_i = \text{const}$  для всей изотермы. Точка изгиба по изотермам  $\rho c^2$  метилэтилкетона (рис. 5) смещается от  $800p_0$  до  $1200p_0$ , а по температуре  $\sim 443$  К. При  $T' = \sim 453$  К величины  $\Gamma_s = \text{const}$ ,  $p_i = \text{const}$  для всей изотермы. Точка перегиба по изотермам  $\rho c^2$  диэтилкетона смещается от  $800p_0$  до  $\sim 1400p_0$ , а при  $T' = \sim 473$  К величины  $\Gamma_s = \text{const}$  и  $p_i = \text{const}$  для всей изотермы (рис. 6). Изотермы  $\rho c^2$  метилгексилкетона (рис. 8) до 473 К состоят из двух областей, следовательно температура  $T'$ , при которой изотерма полностью линейна, находится за пределами исследования.

Описанный анализ зависимости  $\rho c^2 = f(p)$  особенно интересен, если исследование проведено при высоких давлениях и низких температурах, и не выявлена температура  $T'$ , при которой вся изотерма линейна. В данной работе достаточно широкий интервал температур и давлений, в котором выполнены исследования, позволяет выбрать более общий подход для анализа функции  $\rho c^2 = f(p)$ .

Как следует из рис. 4–8, зависимость  $\rho c^2$  от давления является нелинейной, но при температурах  $T'$ , различных для разных кетонов, кривизна изотермы испытывает инверсию, т. е. при сравнительно высоких температурах наблюдается переход положительного отклонения от линейности к отрицательному. Такое поведение изотерм обнаружено нами впер-

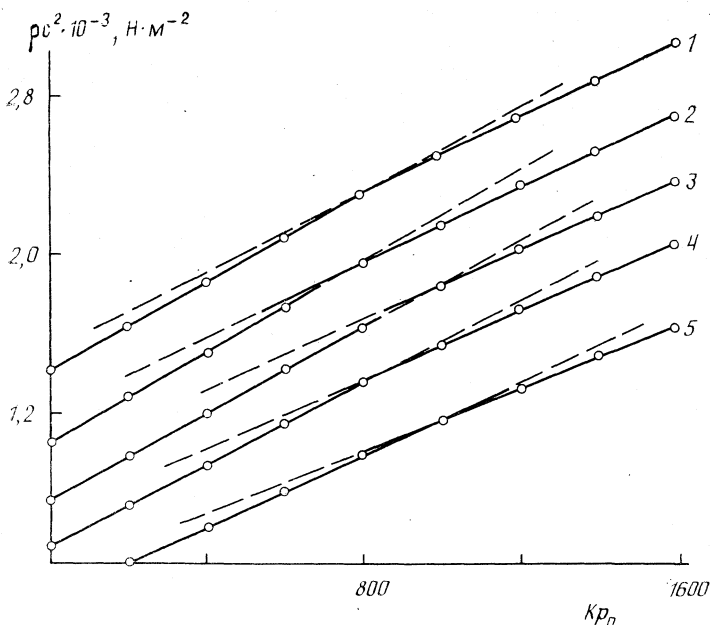


Рис. 8. Изотермы  $\rho c^2$  для метилгексилкетона при 293 (1), 333 (2), 373 (3), 413 (4), 473 К (5)

вые [13], поэтому эту температуру (выше она нами обозначена через  $T'$ ) назовем температурой инверсии  $T_{\text{и}}$ . Сравнение критических температур исследованных кетонов [14] с температурой инверсии показало, что эти величины взаимосвязаны. Следовательно, величина приведенной температуры  $\tau_{\text{и}} = (T_{\text{к}} - T_{\text{и}}) / T_{\text{к}}$  является постоянной для каждого из исследованных нами кетонов (возможно, и для всего гомологического ряда кетонов):  $\tau_{\text{и}} = 0,148; 0,150; 0,155$  и  $0,162$  для диметилкетона, метилэтилкетона, диэтилкетона и метилбутилкетона соответственно. Для получения значений  $\tau_{\text{и}}$  использована критическая температура, вычисленная по нашей формуле [14], поскольку в литературе данных о значениях критических температур для многих кетонов нами не обнаружено.

С другой стороны, знание значений приведенной температуры инверсии открывает новые возможности для вычисления критических температур или, если они известны, неизвестных температур инверсии жидких кетонов (или других жидких гомологов, обладающих свойством инверсии изотерм  $\rho c^2$ ). Например, по данным работы [14] критическая температура для метилгексилкетона равна 646,16 К, подставляя в формулу приведенной температуры значения  $T_{\text{к}}$  и  $\tau_{\text{и}}$

$$\tau_{\text{и}} = (T_{\text{к}} - T_{\text{и}}) / T_{\text{к}} \approx 0,15, \quad (4)$$

вычисляем неизвестную температуру инверсии метилгексилкетона (с учетом погрешности вычисления критической температуры)

$$T_{\text{и}} = 0,85 \cdot 646,16 = 549,236 \text{ К.}$$

Сравнение вычисленных значений критических температур исследованных кетонов по этому методу с литературными данными [15] показы-

вает, что максимальное отклонение составляет 5%, а с результатами вычислений по формуле работы [14] — 5—7%.

Исходя из вышеизложенного анализа результатов эксперимента, можно предположить, что физическая природа обнаруженного нами эффекта инверсии изотерм  $\rho c^2$  может быть связана с процессом структурообразования в жидкости под влиянием температуры и давления [13].

Для исследованных кетонов нами проверено также правило Рао в том же интервале температур и давлений, найдены средние значения молярной скорости звука для диметил-, метилэтил-, диэтил- и метилгексилкетонов, которые соответственно равны:  $801,435 \cdot 10^{-3}$ ,  $982,4 \cdot 10^{-3}$ ,  $1171,5 \cdot 10^{-3}$  и  $1744,5 \cdot 10^{-3}$  ( $\text{м}^{10/3} \cdot \text{с}^{-1}$ ). Максимальное отклонение минимальных значений «молярной скорости» от приведенных средних значений для исследованных кетонов составляет 3%. По полученным средним значениям молярной скорости  $R'$  найдены коэффициенты  $\alpha$  и  $\beta$  в соотношении

$$R' = \alpha\mu + \beta, \quad (5)$$

где  $\mu$  — молекулярная масса;  $\alpha$ ,  $\beta$  — постоянные, которые известны для многих гомологических рядов (предельные, ароматические углеводороды, формиаты, одноатомные спирты и т. д.) [16, 17]. Как показал анализ, для исследованных нами кетонов коэффициент  $\alpha$  также является постоянной величиной и равен  $13,36 \text{ м}^{10/3} \cdot \text{с}^{-1}$  [13].

#### Список литературы

1. Schafs W. Über die Ichollgeschwindigneit in Feussigkeiten als Funktion ihren struktur Zeits.
2. Tonks L. Phys. hesc. 1936. V. 50. P. 955.
3. Kiteel C. Chem, J. Phys. 1946. V. 14. P. 614.
4. Михайлов И. Г., Соловьев В. А., Сырников Ю. П. Основы молекулярной акустики. М.: Наука, 1964.
5. Белинская Л. Г. Дис. ... канд. хим. наук. М., 1963.
6. Адхамов А. А. Дис. ... докт. хим. наук. Душанбе, 1964.
7. Euring H. // J. Phys. 1936. V. 4. P. 283.
8. Козлов Ю. В. Дис. ... канд. хим. наук. М., 1966.
9. Атоян В. А. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 1. С. 198.
10. Белинский Б. А. // Применение ультраакустики к исследованию вещества. М.: Изд-во ВЗМИ, 1977. Вып. 29. С. 75.
11. Ярков В. А. Дис. ... канд. хим. наук. М., 1978.
12. Атоян В. А. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 11. С. 2808.
13. Атоян В. А. Дис. ... канд. хим. наук. Тбилиси, 1989.
14. Атоян В. А. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 6. С. 1519.
15. Бачинский А. И. Избранные труды. М.: Наука, 1969.
16. Ноздрев В. Ф. Применение ультраакустики в молекулярной физике. М.: ГИФМЛ, 1958.
17. Кудрявцев Б. Б. Применение ультраакустических методов в практике физико-химических исследований. М.: Гостехиздат, 1952.

Поступила в редакцию  
22.VIII.1989

УДК 536.46:546.261

© 1991 г.

Гусев А. И., Ремпель А. А.

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ АТОМНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ. ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ УПОРЯДОЧЕННЫХ СИСТЕМ

Рассмотрено применение термодинамической модели атомного упорядочения для расчета фазовых равновесий в нестехиометрических соединениях внедрения  $\text{MX}_y$  с любой степенью порядка. Впервые с учетом возможного упорядочения рассчитаны фазовые диаграммы систем цирконий – углерод, ниобий – углерод и тантал – углерод.

Ранее [1–4] для описания структурных фазовых переходов беспорядок – порядок в твердых растворах замещения  $\text{A}_y\text{B}_{1-y}$  и в нестехиометрических соединениях внедрения  $\text{MX}_y\Box_{1-y}$ , где раствор замещения образуют неметаллические атомы X и структурные вакансии  $\Box$  (незаполненные атомами X узлы неметаллической подрешетки), была предложена термодинамическая модель атомного упорядочения как часть более общего метода функционала параметров порядка [5–8]. В данной работе обсуждается дальнейшее развитие термодинамической модели атомного упорядочения для построения равновесных фазовых диаграмм систем, в которых возможны переходы беспорядок – порядок.

В общем случае упорядочение может описываться несколькими параметрами дальнего порядка  $\eta_m$ , однако термодинамически равновесное состояние кристалла достигается при условии равенства всех параметров  $\eta_1 = \eta_2 = \dots = \eta_m = \eta$  [7]. В связи с этим обсуждение вопроса о фазовых равновесиях с участием упорядоченных фаз, чему посвящена статья в целом, будет проводиться при выполнении этого условия.

Рассмотрим упорядочение в нестехиометрическом соединении  $\text{MX}_y\Box_{1-y}$  с базисной структурой  $B1(\text{NaCl})$  и неметаллической ГЦК-подрешеткой, т. е. упорядочение в двухкомпонентной системе  $\text{X} - \Box$ . Будем полагать, что в результате перехода беспорядок – порядок возможно образование упорядоченных фаз типа  $\text{M}_{2t}\text{X}_{2t-1}\Box$ , где  $t=1; 1,5; 2; 3; 4$ . Для описания упорядочения в ГЦК-решетке используем последовательность особых фигур  $\{s\}$ , включающую базисный кластер (фигура  $c$ ) в виде октаэдра из шести узлов упорядочивающейся решетки и фигуры перекрытия – связь из двух узлов (фигура  $b$ ) и узел (фигура  $a$ ) [2, 5–8].

Согласно [3, 6–8], свободная энергия  $F$  кристалла с любой степенью порядка описывается формулой

$$F = \sum_s \kappa^{(s)} y^{(s)} \left[ F_0(T) + y F_1(T) + \sum_{n=2}^{R^{(s)}} P_0^{(n)} F_n(T) \right] - TS_c, \quad (1)$$

где  $F_0(T), F_1(T) \dots F_n(T)$  – параметры разложения свободной энергии (без учета слагаемого, включающего конфигурационную энтропию  $S_c$ ) неупорядоченного кристалла в степенной ряд по величине  $y$ ;  $s$  – тип фигуры, входящей в последовательность  $\{s\}$ ;  $y^{(s)}$  – коэффициент переоцен-

ки, учитывающий перекрывание фигур  $s$  в решетке кристалла;  $\kappa^{(s)}$  — коэффициент, устанавливающий связь между энтальпией кристалла и энергией всех фигур данного типа  $s$  с различными конфигурациями;  $R^{(s)}$  — число узлов упорядочивающейся решетки, входящих в фигуру типа  $s$ ;  $P_0^{(n)}$  — вероятность комплектной  $n$ -подфигуры ( $n$ -подфигура образована  $n \leq R^{(s)}$  узлами фигуры  $s$ , причем все узлы  $n$ -подфигуры заняты атомами X).

Для реальных двойных систем разложение свободной энергии неупорядоченного твердого раствора  $A_yB_{1-y}$  или неупорядоченного нестехиометрического соединения  $MX_y$  в ряд ограничено членами второго порядка по величине  $y$  [7, 8]. Этот вывод получен в результате математической обработки с использованием критерия Фишера имеющихся в литературе для неупорядоченных нестехиометрических соединений и сплавов экспериментальных термодинамических данных. Действительно, сопоставление понижения дисперсии при учете членов более высокого порядка, чем второй, с критерием Фишера показало, что такой учет является статистически ошибочным. Кроме того, анализ термодинамических данных позволил установить, что точность оценки параметра  $F_2(T)$  составляет от 2 до 4% (в зависимости от природы соединения и температуры). С учетом значений  $\kappa^{(s)}$  и  $y^{(s)}$  для нестехиометрических соединений [2, 6] и отмеченного ограничения разложения свободной энергии членами второго порядка по  $y$  выражение (1) приобретает вид

$$F = F_0(T) + yF_1(T) + P_0^{(2)}F_2(T) - TS_c. \quad (2)$$

Вероятность  $P_0^{(2)}$  определяется по формуле

$$P_0^{(2)} = y^2 - a\eta^2/4t^2, \quad (3)$$

где коэффициент  $a$  зависит как от типа сверхструктуры, так и от вида используемого базисного кластера. Учитывая введенное в [9] понятие о сверхструктурном ближнем порядке, можно показать, что

$$a = 1 - 2t + [2t/R^{(s)}(R^{(s)} - 1)] \sum_q R_q^{(s)} \sum_j z_{jq}^{(s)} m_{21}^{(j)}, \quad (4)$$

где величина  $m_{21}^{(j)}$  определяет, какая часть узлов  $j$ -й координационной сферы, центром которой является вакансия, в рассматриваемой сверхструктуре занята атомами внедрения;  $z_{jq}^{(s)}$  — число узлов базисного кластера, образующих  $j$ -ю координационную сферу произвольного узла  $q$ , входящего в этот же кластер;  $R_q^{(s)}$  — число узлов базисного кластера, имеющих окружение  $\{z_{jq}^{(s)}\}$ . Суммирование по  $q$  и  $j$  в формуле (4) ведется в границах базисного кластера.

Конфигурационная энтропия имеет вид

$$S_c = -(k_B/2t) \{n_1 \ln n_1 + (1 - n_1) \ln (1 - n_1) + (2t - 1) [n_2 \ln n_2 + (1 - n_2) \ln (1 - n_2)]\}. \quad (5)$$

В формуле (5) величины  $n_1$  и  $n_2$  — вырожденные вероятности обнаружения атома сорта X на узле вакансионной подрешетки и на узле подрешетки атомов сорта X соответственно [7, 8]. Вероятности  $n_1$  и  $n_2$  равны

$$\left. \begin{aligned} n_1 &= y - (2t - 1)\eta/2t \\ n_2 &= y + \eta/2t \end{aligned} \right\}. \quad (6)$$



С учетом формул (3)–(6) легко видеть, что выражение (2) позволяет описывать свободную энергию нестехиометрического соединения в состоянии с любой степенью порядка — от полностью неупорядоченного ( $\eta=0$ ) до состояния с наибольшей возможной степенью порядка ( $\eta=\eta_{\max}(y)$ ).

Используя (2)–(6), можно получить систему уравнений, описывающих равновесие неупорядоченной  $\text{MX}_y$  и упорядоченной  $\text{M}_{2t}\text{X}_{2t-1}$  фаз

$$\left. \begin{aligned} y_1(2-y_1) + (k_B T/F_2(T)) \ln y_1 &= y_2(2-y_2) + (a/4t^2) \eta_{\text{равн}}^2 + \\ &+ (1/2t) (k_B T/F_2(T)) [\ln n_1 + (2t-1) \ln n_2]_{\eta=\eta_{\text{равн}}}, \\ y_1^2 - (k_B T/F_2(T)) \ln(1-y_1) &= y_2^2 - (a/4t^2) \eta_{\text{равн}}^2 - \\ &- (1/2t) (k_B T/F_2(T)) [\ln(1-n_1) + (2t-1) \ln(1-n_2)]_{\eta=\eta_{\text{равн}}} \end{aligned} \right\}, \quad (7)$$

где  $y_{1,2}$  — относительное содержание атомов X в неупорядоченной и упорядоченной фазах соответственно.

Аналогично можно записать условия равновесия двух упорядоченных фаз типа  $\text{M}_{2t_i}\text{X}_{2t_i-1}$ , где  $i$  равно 1 или 2:

$$\left. \begin{aligned} \sum_{i=1}^2 (-1)^i \{ y_i(2-y_i) + (a_i/4t_i^2) \eta_{\text{равн}}^2 + \\ + (1/2t_i) (k_B T/F_2(T)) [\ln n_1^{(i)} + (2t_i-1) \ln n_2^{(i)}]_{\eta_i=\eta_{\text{равн}}} \} &= 0, \\ \sum_{i=1}^2 (-1)^i \{ y_i^2 - (a_i/4t_i^2) \eta_{\text{равн}}^2 - \\ - (1/2t_i) (k_B T/F_2(T)) [\ln(1-n_1^{(i)}) + (2t_i-1) \ln(1-n_2^{(i)})]_{\eta_i=\eta_{\text{равн}}} \} &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Решение уравнений (7) и (8), записанных для всех двойных равновесий, возможных в рассматриваемом упорядочивающемся соединении, позволяет найти положение фазовых границ и построить равновесную фазовую диаграмму. Равновесную величину параметра дальнего порядка  $\eta_{\text{равн}}$  можно определить из условия  $\partial F/\partial \eta=0$  по формуле

$$(1/\eta_{\text{равн}}) \ln [n_2(1-n_1)/n_1(1-n_2)]_{\eta=\eta_{\text{равн}}} = [2a/(2t-1)] F_2(T)/k_B T. \quad (9)$$

Как следует из уравнения (9), равновесный параметр дальнего порядка  $\eta_{\text{равн}}$  является функцией не только от  $y$  и  $T$ , но и от энергетического параметра  $F_2(T)$ , т. е. зависит от природы нестехиометрического соединения, в котором происходит упорядочение.

Температуру перехода беспорядок — порядок, происходящего по механизму фазового перехода первого рода, можно найти по формуле

$$T_{\text{пер}} = [2a/(2t-1)] (F_2(T_{\text{пер}})/k_B) \eta_{\text{пер}} \{ \ln [n_2(1-n_1)/n_1(1-n_2)]_{\eta=\eta_{\text{пер}}} \}^{-1}. \quad (10)$$

Некоторые характеристики теоретически возможных упорядоченных фаз  $M_{2t}X_{2t-1}$  нестехиометрических соединений  $MX_y$  с базисной структурой  $B1$ 

Фаза	Пространственная группа	$a$	$t$	$2a/(2t-1)$
$M_2X$	$R\bar{3}m, Fd\bar{3}m$	0,2	1	0,4
$M_3X_2$	$Im\bar{m}m$	0,4	1,5	0,4
$M_3X_2$	$P\bar{3}m1$	-0,2	1,5	-0,2
$M_4X_3$	$Pm\bar{3}m$	0,2	2	0,133
$M_6X_5$	$C2, C2/m, P3_1$	1,0	3	0,4
$M_8X_7$	$Fm\bar{3}m, P4_3\bar{3}2$	1,0	4	0,286

В случае фазовых переходов второго рода, когда параметр дальнего порядка плавно изменяется от  $\eta=0$  до  $\eta=\eta_{равн}$  при  $T < T_{пер}$ , формула (10) для температуры перехода преобразуется к виду

$$T_{пер} = [2a/(2t-1)]y(1-y)F_2(T_{пер})/k_B. \quad (11)$$

Рассмотрим практическое применение термодинамической модели атомного упорядочения для расчета фазовых диаграмм нестехиометрических соединений переходных металлов IV и V групп с учетом переходов беспорядок — порядок и порядок — порядок в них. Структурные исследования, результаты которых обобщены в [7], показывают, что упорядочение широко распространено в нестехиометрических карбидах, нитридах и оксидах. Полный анализ имеющихся в литературе экспериментальных данных по упорядочению этих соединений, проведенный в [7–11], показал, что в нестехиометрических соединениях  $MX_y$  с базисной структурой  $B1$  ( $NaCl$ ) могут образовываться термодинамически стабильные сверхструктуры типа  $M_2X$ ,  $M_3X_2$ ,  $M_4X_3$ ,  $M_6X_5$  и  $M_8X_7$  (значения  $a$  и  $t$  для этих сверхструктур приведены в табл. 1). Согласно [3, 6], упорядочение нестехиометрического соединения возможно лишь в том случае, если  $F_2(T) > 0$ . Поскольку  $T_{пер}$  всегда положительна, то из формул (10) и (11) следует, что коэффициент  $a$  может быть только положительным. Таким образом, предположение о возможности формирования тригональной (пр. гр.  $P\bar{3}m1$ ) сверхструктуры типа  $M_3X_2$ , для которой  $a < 0$ , в неупорядоченном соединении  $MX_y$  с базисной структурой  $B1$  можно сразу отбросить. В связи с этим далее при упоминании упорядоченной фазы  $M_3X_2$  будет иметься в виду только ромбическая (пр. гр.  $Im\bar{m}m$ ) сверхструктура этого типа.

Согласно результатам расчета, образование сверхструктур типа  $M_3X_2$ ,  $M_4X_3$ ,  $M_6X_5$  и  $M_8X_7$  является фазовым переходом первого рода, тогда как сверхструктура типа  $M_2X$  образуется по механизму перехода второго рода. Превращения одной упорядоченной фазы в другую являются переходами первого рода.

Из формул (10) и (11) следует, что величина  $T_{пер}$  зависит от коэффициента  $2a/(2t-1)$ . Для сверхструктур типа  $M_2X$ ,  $M_3X_2$  (пр. гр.  $Im\bar{m}m$ ) и  $M_6X_5$  этот коэффициент равен 0,4, а наименьшее положительное значение имеет для сверхструктуры типа  $M_4X_3$  (табл. 1). Следовательно, для сверхструктур типа  $M_2X$ ,  $M_3X_2$  и  $M_6X_5$  температуры перехода из неупорядоченного состояния в упорядоченное сравнимы по величине и на равновесной фазовой диаграмме такие сверхструктуры будут устойчивы в близких температурных, но различных концентрационных интервалах.

Сверхструктуры типа  $M_3X_7$  и  $M_4X_3$  даже в низкотемпературной области имеют малые величины  $\eta_{\text{равн}}$ , а их свободная энергия больше свободной энергии других обсуждаемых упорядоченных фаз, поэтому в равновесных условиях упорядоченные фазы типа  $M_3X_7$  и  $M_4X_3$  существовать не могут.

В реальных нестехиометрических соединениях полное замещение неметаллических атомов вакансиями невозможно, так как симметрия кристаллической решетки металла отличается от симметрии металлической подрешетки нестехиометрического соединения [7]; кроме того, в системе  $M-X$  могут существовать другие соединения (например, переходные металлы V группы образуют с углеродом и азотом не только карбиды и нитриды  $MX_y$  со структурой  $B1$ , но и соединения  $M_2X$  (соед) с гексагональной структурой). В связи с этим при расчете фазовых диаграмм реальных нестехиометрических соединений необходимо дополнительно учитывать равновесия с металлом  $M$  или соединением  $M_2X$  (соед).

Равновесие между металлом  $M$  и упорядоченной фазой  $M_{2t}X_{2t-1}$  описывается выражением

$$F_M(T) = F_0(T) - y^2 F_2(T) + (a/4t^2) \eta_{\text{равн}}^2 F_2(T) + (k_B T / 2t) [\ln(1-n_1) + (2t-1) \ln(1-n_2)]_{\eta=\eta_{\text{равн}}}, \quad (12)$$

где  $F_M(T)$  — свободная энергия металла.

Фазовую границу, разделяющую область гомогенности упорядоченной фазы  $M_{2t}X_{2t-1}$  и двухфазную область ( $M_2X$  (соед) +  $M_{2t}X_{2t-1}$ ), можно найти по уравнению

$$0,5 F_{M_2X(\text{соед})}(T) = F_0(T) + 0,5 F_1(T) + y(1-y) F_2(T) + (a/4t^2) \eta_{\text{равн}}^2 F_2(T) + (k_B T / 4t) \{ \ln[n_1(1-n_1)] + (2t-1) \ln[n_2(1-n_2)] \}_{\eta=\eta_{\text{равн}}} \quad (13)$$

где  $F_{M_2X(\text{соед})}(T)$  — свободная энергия соединения  $M_2X$ . Очевидно, что при переходе в неупорядоченное состояние, когда  $\eta=0$ , уравнения (12) и (13) описывают положение нижней границы области гомогенности неупорядоченного соединения  $MX_y$ .

Уравнения (7), (8), (12) и (13) позволяют рассчитать равновесные фазовые диаграммы систем, в которых возможно упорядочение; параметрами расчета являются величины  $F_0(T)$ ,  $F_1(T)$  и  $F_2(T)$ , входящие в разложение (2) свободной энергии, записанной при  $\eta=0$ , т. е. для неупорядоченного соединения. Таким образом, для расчета переходов беспорядок — порядок и порядок — порядок достаточно знать свободную энергию только неупорядоченного соединения.

В качестве примера рассмотрим рассчитанные фазовые диаграммы систем  $Zr-C$ ,  $Nb-C$  и  $Ta-C$ . Свободные энергии (без учета слагаемого, включающего конфигурационную энтропию  $S_c$ ) неупорядоченных карбидов  $MC_y$ , найденные с использованием экспериментальных данных [12—19], были разложены в степенной ряд по  $y$ ; это позволило получить необходимые для расчета фазовых диаграмм численные значения энергетических параметров  $F_0(T)$ ,  $F_1(T)$  и  $F_2(T)$ , которые были представлены в виде

$$F(T) = f_0 + f_1 T + f_2 T^2 + f_3 T^{-1} + f_4 T \ln T. \quad (14)$$

Температурные зависимости свободной энергии металлов  $M$  и низших карбидов  $M_2C$  (соед) [20, 21] также были представлены многочленами (14). Значения коэффициентов  $f_{0-4}$  приведены в табл. 2.

Коэффициенты многочленов (14), аппроксимирующих энергетические параметры  $F_0(T)$ ,  $F_1(T)$ ,  $F_2(T)$  и свободные энергии  $F(T)$  металлов и низших карбидов

Фаза	Параметры свободной энергии	$f_0$ , кДж/моль	$f_1 \cdot 10^2$ , кДж/моль·К	$f_2 \cdot 10^6$ , кДж/моль·К <sup>2</sup>	$f_3$ , кДж·К/моль	$f_4 \cdot 10^2$ , кДж/моль·К
ZrC <sub>y</sub>	$F_0(T)$	87,93	-39,28	-30,38	-7357	4,46
	$F_1(T)$	-421,72	66,07	40,84	7614	-9,01
	$F_2(T)$	111,60	0,80	-13,50	—	—
α-Zr	$F(300-1140 \text{ К})$	-9,93	15,60	-2,34	182	-2,86
β-Zr	$F(1140-2200 \text{ К})$	-4,90	16,19	—	—	-3,04
NbC <sub>y</sub>	$F_0(T)$	13,98	6,87	-8,00	1390	-1,21
	$F_1(T)$	-284,99	18,89	4,40	-3186	-3,26
	$F_2(T)$	128,74	1,40	—	2246	—
β-Nb <sub>2</sub> C	$F(T)$	-218,35	38,69	-6,28	429	-6,65
TaC <sub>y</sub>	$F_0(T)$	41,34	17,57	3,04	893	-3,13
	$F_1(T)$	-330,78	4,12	-10,48	-2325	-0,69
	$F_2(T)$	144,40	-0,036	1,80	1500	—
α-Ta <sub>2</sub> C	$F(T)$	-220,93	37,26	-6,97	429	-6,65

В системе Zr—C существует только одно соединение — имеющий широкую область гомогенности нестехиометрический карбид ZrC<sub>y</sub> со структурой B1, на основе которого происходит упорядочение. Согласно расчету в этой системе в условиях термодинамического равновесия в разных концентрационных интервалах образуются упорядоченные фазы Zr<sub>2</sub>C, Zr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> и Zr<sub>6</sub>C<sub>5</sub> (рис. 1). Экспериментально в карбиде циркония ZrC<sub>y</sub> вблизи нижней границы области гомогенности наблюдались кубическая (пр. гр. *Fd3m*) и тригональная (пр. гр. *R3m*) упорядоченные фазы [22–24], которые можно отождествить со сверхструктурой Zr<sub>2</sub>C.

В системе Nb—C наряду с кубическим карбидом NbC<sub>y</sub> с широкой областью гомогенности существует гексагональный низший карбид β-Nb<sub>2</sub>C.

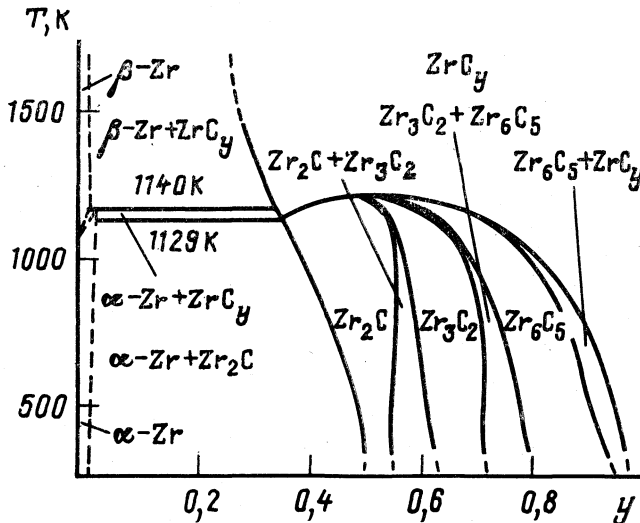


Рис. 1. Низкотемпературная часть равновесной фазовой диаграммы системы Zr—C (расчет): Zr<sub>2</sub>C, Zr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, Zr<sub>6</sub>C<sub>5</sub> — фазы, упорядоченные на основе нестехиометрического карбида ZrC<sub>y</sub> с базисной структурой B1

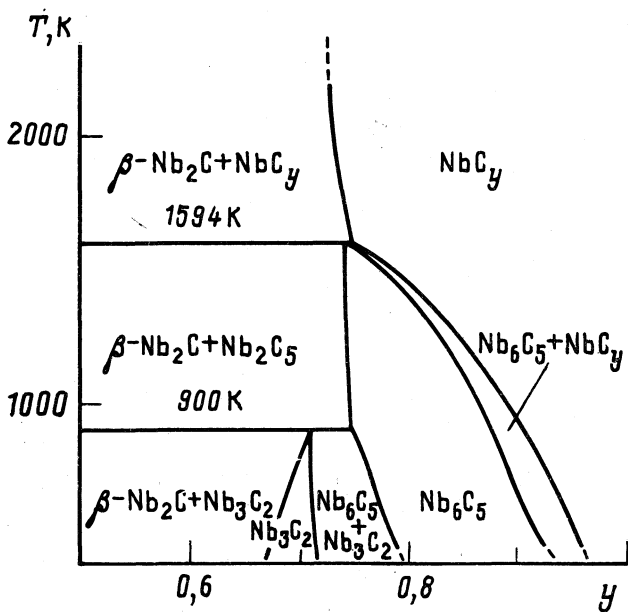


Рис. 2. Рассчитанная часть фазовой диаграммы системы Nb — C:  $\text{Nb}_3\text{C}_2$ ,  $\text{Nb}_6\text{C}_5$  — фазы, упорядоченные на основе нестехиометрического карбида  $\text{NbC}_y$  с базисной структурой B1

На рис. 2 показана рассчитанная часть фазовой диаграммы системы ниобий — углерод, в которой наблюдается упорядочение кубического карбида  $\text{NbC}_y$ . Как видно из рисунка, при температуре ниже 900 К в условиях термодинамического равновесия существует упорядоченная фаза  $\text{Nb}_3\text{C}_2$  с очень узкой областью гомогенности ( $0,67 < y < 0,71$  при 400 К). Экспериментально такая фаза не наблюдалась. Действительно, зафиксировать ее весьма сложно, так как при  $T < 900$  К диффузионная подвижность атомов мала и для достижения равновесного структурного состояния требуется очень длительный отжиг образцов  $\text{NbC}_y$ , которые по составу должны попадать в область существования сверхструктуры  $\text{Nb}_3\text{C}_2$ .

Основной упорядоченной фазой карбида ниобия является  $\text{Nb}_6\text{C}_5$ ; эта фаза образуется в результате переходов беспорядок — порядок при температуре  $T < 1594$  К и существует в достаточно широкой концентрационной области: при  $T = 800$  К упорядоченная фаза  $\text{Nb}_6\text{C}_5$  имеет область гомогенности  $0,80 < y < 0,88$ , что хорошо согласуется с экспериментальными данными [25, 26].

Упорядочение в нестехиометрическом карбиде тантала  $\text{TaC}_y$  экспериментально изучено слабо, поэтому теоретический расчет фазовой диаграммы системы Ta—C представляет значительный интерес. В этой системе помимо кубического карбида  $\text{TaC}_y$  существует гексагональный низший карбид  $\alpha\text{-Ta}_2\text{C}$ . На рис. 3 показана часть равновесной фазовой диаграммы системы Ta—C с учетом упорядочения кубического карбида  $\text{TaC}_y$ . Как видно из рисунка, единственной упорядоченной фазой карбида тантала является фаза  $\text{Ta}_6\text{C}_5$ . Она имеет более узкую область гомогенности, чем аналогичная фаза  $\text{Nb}_6\text{C}_5$ . Нейтронографическое исследование [27] показало, что в нестехиометрическом карбиде тантала  $\text{TaC}_y$  в результате длитель-

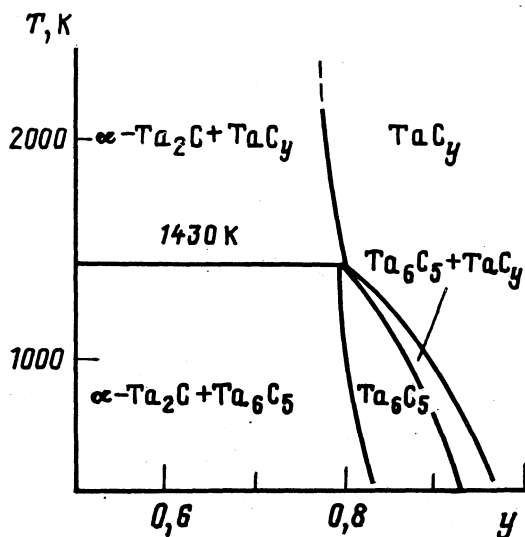


Рис. 3. Рассчитанная часть фазовой диаграммы системы Та – С: Та<sub>6</sub>С<sub>5</sub> – фаза, упорядоченная на основе нестехиометрического карбида ТаС<sub>у</sub> с базисной структурой B1

ного медленного отжига от 1600 до 750 К образуется несоразмерная упорядоченная фаза, близкая к известным сверхструктурам типа М<sub>6</sub>С<sub>5</sub>. Таким образом, экспериментальные данные подтверждают результаты расчета упорядочения в карбиде тантала.

В целом полученные результаты свидетельствуют о применимости термодинамической модели атомного упорядочения для расчета равновесных фазовых диаграмм реальных систем, в которых возможны переходы беспорядок – порядок. Использование этой модели позволило впервые рассчитать фазовые диаграммы упорядочивающихся нестехиометрических карбидов. Теоретический анализ показал невозможность образования кубических сверхструктур типа М<sub>8</sub>Х<sub>7</sub> и М<sub>4</sub>Х<sub>3</sub> в нестехиометрических соединениях внедрения МХ<sub>у</sub> с базисной структурой B1 (образование сверхструктуры V<sub>8</sub>С<sub>7</sub> в карбиде ванадия VC<sub>у</sub> обусловлено краевым эффектом – положением верхней границы области гомогенности неупорядоченной кубической фазы VC<sub>у</sub> при у=0,88, а не при у=1,00, как для других нестехиометрических соединений).

#### Список литературы

1. Гусев А. И., Ремпель А. А. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 6. С. 1349.
2. Ремпель А. А., Гусев А. И. // Там же. 1986. Т. 60. № 6. С. 1353.
3. Гусев А. И., Ремпель А. А., Липатников В. Н. // Там же. 1987. Т. 61. № 4. С. 916.
4. Липатников В. Н., Ремпель А. А., Гусев А. И. // Там же. 1988. Т. 62. № 3. С. 589.
5. Gusev A. I., Rempel A. A. // Phys. Stat. Sol. (b). 1985. V. 131. № 1. P. 43.
6. Gusev A. I., Rempel A. A. // Ibid. 1987. V. 140. № 2. P. 335.
7. Гусев А. И., Ремпель А. А. Структурные фазовые переходы в нестехиометрических соединениях. М.: Наука, 1988. 308 с.
8. Gusev A. I. // Philosoph. Magazine, 1989. V. 60. № 3. P. 307.
9. Ремпель А. А., Гусев А. И. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 1. С. 16.
10. Parthe E., Yvon K. // Acta Crystallogr. B. 1970. V. 26. № 2. P. 153.
11. Gusev A. I., Rempel A. A. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1987. V. 20. № 31. P. 5011.
12. Huber E. J., Head E. L., Holley C. E. et al. // J. Phys. Chem. 1961. V. 65. № 10. P. 1846.

13. Гельд П. В., Кусенко Ф. Г. // Изв. АН СССР. Metallургия и топливо. 1960. № 2. С. 79.
14. Sandenaw T. A., Storms E. K. // J. Phys. and Chem. Solids. 1966. V. 27. № 1. P. 217.
15. Huber E. J., Head E. L., Holley C. E., Bowman A. L. // J. Phys. Chem. 1963. V. 67. № 4. P. 793.
16. Болгар А. С., Гусева Е. А., Горбатюк В. А., Фесенко В. В. // Порошковая металлургия. 1968. № 4. С. 60.
17. Baker F. B., Storms E. K., Holley C. E. // J. Chem. Engineer. Data. 1969. V. 14. № 2. P. 244.
18. Стормс Э. Тугоплавкие карбиды. М.: Атомиздат, 1970. 304 с.
19. Фесенко В. В., Турчанин А. Г., Орданьян С. С. // Тугоплавкие карбиды. Киев: Наук. думка, 1970. С. 190–193.
20. Войтович Р. Ф. Тугоплавкие соединения: термодинамические характеристики. Киев: Наук. думка, 1971. 220 с.
21. Уикс К. Е., Блок Ф. Е. Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов. М.: Metallургия, 1965. 240 с.
22. Goretzki H. // Phys. Stat. Sol. 1967. V. 20. № 2. P. K141.
23. Каримов И., Эм В. Т., Хидиров И., Латергаус И. С. // Изв. АН УзССР. Сер. физ.-мат. наук. 1979. № 4. С. 81.
24. Хаенко В. В. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1979. Т. 15. № 11. С. 1952.
25. Гусев А. И., Ремпель А. А. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 12. С. 3622.
26. Landesman J. P., Christensen A. N., de Novion C. H. et al. // J. Phys. C.: Solid State Phys. 1985. V. 18. № 4. P. 809.
27. Ремпель А. А., Липатников В. Н., Гусев А. И. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 310. № 4. С. 849.

Академия наук СССР  
Уральское отделение  
Институт химии  
Свердловск

Поступила в редакцию  
13.II.1990

УДК 536.7

© 1991 г.

*Сытник Н. М.*

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА ОПТИМАЛЬНОГО МОДИФИКАТОРА ДЛЯ УСЛОВИЙ ДУГОВОЙ СВАРКИ

Приведены результаты расчета энергии Гиббса ( $\Delta G_T^\circ$ ) реакций восстановления металлов — сфероидизаторов графита из оксидов, фторидов и силицидов. Показано, что восстановление модификаторов возможно веществами, вводимыми в состав проволок для получения чугуна в наплавленном металле. Сделан вывод, что применение модификаторов наиболее целесообразно в виде их силицидов, так как в этом случае наблюдаются наиболее малые значения  $\Delta G_T^\circ$  восстановительных реакций и отпадает необходимость дополнительного ввода в проволоку кремния. Экспериментально подтверждена достоверность результатов термодинамических расчетов энергетической возможности восстановления модификаторов из оксидов, фторидов и силицидов.

Одна из проблем сварки чугуна с шаровидным графитом — получение в металле шва графита шаровидной формы. Стабильность этих результатов может быть достигнута при использовании модификаторов в виде соединений, устойчивых в атмосфере воздуха и к действию влаги. Однако, как показывает практика, возможность получения графита шаровидной формы обеспечивается только в случае обработки жидкого чугуна модификаторами, находящимися в химически не связанном состоянии. Поэтому необходимо определить тип соединения модификатора, восстановлению из которого в наибольшей степени способствуют энергетические условия дуговой сварки, состав реакционной зоны, и температуру, обеспечивающую возможность протекания восстановительных реакций. Достоверность получаемых термодинамических расчетов проверяли экспериментально.

### Термодинамические расчеты

Из анализа свойств соединений металлов — сфероидизаторов графита следует [1], что требованиям устойчивости в атмосфере воздуха и к действию влаги отвечают оксиды, фториды и силициды модификаторов. Термодинамические условия взаимодействия этих веществ с восстановителями модификаторов (условия дуговой сварки: давление газов 1 атм и температура 1000–3000 К) могут быть определены путем расчета стандартных энергий Гиббса восстановительных реакций ( $\Delta G_T^\circ$ ). Указанные соединения модификаторов, металлы — сфероидизаторы графита (Mg, Ca, Sc и лантаноиды) в конденсированном состоянии нерастворимы в чугуне. В реакционной зоне выделяющийся газ создает давление, равное 1 атм (избыточный газ будет свободно удаляться, так как окружающая атмосфера имеет давление 1 атм). Рассматриваемая модель расчета равновесия реакций принята и в других работах [2, 3] для случая анализа систем, находящихся в аналогичных термодинамических условиях.



Значения энергии Гиббса реакций образования из элементов (Э) оксидов и фторидов модификаторов ( $-\Delta G_T^\circ$ ), кДж/моль  $O_2$  – в левой половине таблицы и кДж/моль  $F_2$  – в правой)

Э	1000 К	Э	2000 К	Э	3000 К	Э	1000 К	Э	2000 К	Э	3000 К
Sc	1096,8	Sc	912,5	C	757,3	Ca	1045,2	Ca	843,0	H	723,2
Lu	1066,4	Lu	867,7	Sc	727,5	La	981,1	Y	813,2	Ca	711,5
Er	1065,5	Er	861,5	H <sub>2</sub>	663,6	Y	979,7	H	808,2	Y	643,3
Ca	1062,2	Tm	861,1	Lu	656,6	Nd	972,0	La	805,7	La	627,4
Tm	1061,7	Ho	851,5	Er	646,1	Ho	970,2	Nd	799,4	Nd	625,5
Ho	1054,3	Dy	829,7	Ce	632,3	Mg	945,1	Ho	796,3	Ho	611,6
Dy	1038,4	Sm	824,5	Ho	627,6	Yb	934,1	Yb	743,1	Si	571,9
Sm	1026,2	Gd	823,0	Y	622,3	Ce	917,5	Ce	740,5	Ti	569,3
Gd	1024,7	Tb	820,7	Pr	620,5	Pr	906,4	Pr	726,1	Ce	563,2
Tb	1024,5	Pr	814,3	Gd	619,4	Eu	898,1	Pm	718,2	Pr	546,1
Pr	1018,3	Pm	812,2	Tb	614,1	Pm	893,6	Mg	717,3	Pm	542,8
Ce	1014,6	Ce	810,1	Pm	614,0	H	893,2	Sm	710,3	Gd	525,5
Yb	1010,5	Y	806,5	La	608,8	Sm	886,9	Gd	705,3	Yb	514,0
Pm	1010,4	La	801,5	Nd	603,5	Gd	882,5	Dy	695,1	Tb	511,5
Eu	1008,5	Nd	793,4	Dy	601,7	To	870,4	Tb	692,5	Dy	511,2
La	1003,2	Ca	788,8	Sm	544,5	Dy	868,8	Eu	690,1	Er	502,7
Nd	993,9	Yb	771,5	Ti	480,5	Er	853,7	Er	681,4	Lu	493,8
Y	990,2	Eu	747,4	Yb	459,9	Lu	849,8	Lu	675,1	Sm	487,9
Mg	986,3	Ti	657,6	Ca	395,0	Tm	846,7	Tm	670,6	Mg	474,5
Ti	855,2	Mg	635,2	Eu	386,5	Ti	791,8	Si	660,6	Mn	458,6
Si	729,4	C	578,6	Tm	361,0	Si	736,3	Ti	638,9	Eu	429,6
Mn	624,0	Si	548,0	Si	325,1	Mn	705,3	Mn	577,8	Fe	352,5
P <sub>4</sub>	408,4	H <sub>2</sub>	533,2	Mn	237,1	Fe	518,1	Fe	389,0	Tm	337,3
H <sub>2</sub>	402,9	Mn	470,2	Mg	213,5	C	391,6	C	316,8	C	241,9
C	399,9	Fe	251,2	S <sub>2</sub>	147,2	S <sub>2</sub>	299,6	S <sub>2</sub>	182,3	S <sub>2</sub>	65,0
Fe	392,0	P <sub>4</sub>	226,2	Fe	97,9	N <sub>2</sub>	-5,5	N <sub>2</sub>	-98,3	N <sub>2</sub>	-191,1
S <sub>2</sub>	289,5	S <sub>2</sub>	218,4	P <sub>4</sub>	44,0	O <sub>2</sub>	-83,3	O <sub>2</sub>	-141,6	O <sub>2</sub>	-199,9
N <sub>2</sub>	-166,5	N <sub>2</sub>	-131,1	N <sub>2</sub>	-106,3						
F <sub>2</sub>	-166,5	F <sub>2</sub>	-282,8	F <sub>2</sub>	-399,1						

Принято, что температура, соответствующая значению  $\Delta G_T^\circ < 0$  данной реакции, является и температурой, при которой имеется энергетическая возможность восстановления модификаторов из соединений. Энергию Гиббса реакций рассчитывали по известной методике [4] при допущении, что  $\Delta C_p = 0$  (в связи с отсутствием в литературе данных для многих рассматриваемых веществ зависимость  $\Delta C_p = f(T)$ ). Исходные данные для расчета взяты из работ [1, 5–9].

Первоначально был произведен расчет энергетической возможности образования оксидов и фторидов из элементов с целью установления их сродства к кислороду и фтору (Ca, Ge, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Mg, Nd, Pm, Pr, Sc, Sm, Tb, Tm, Y, Yb – модификаторы; Fe, C, Si, Mn – составляющие основу чугуна; S, P, Ti, F, N, H – примеси). По убывающей степени сродства к кислороду и фтору указанные элементы располагаются в ряд, соответствующий расположению их в табл. 1 (сверху вниз). Из данных табл. 1 следует, что наибольшее сродство к кислороду имеет углерод (при  $T > 2900$  К); кремний и водород по степени сродства к кислороду уступают только скандию, а кальций (при  $T < 2200$  К) – таким элементам, как Lu, Er и Sc. Поэтому рассматривается восстановление модификаторов из оксидов углеродом, водородом, кремнием и кальцием.

Наибольшую степень сродства к фтору имеют кальций (при  $T < 2750$  К) и атомарный водород (при  $T > 2750$  К), а кремний (при  $T > 2270$  К) усту-

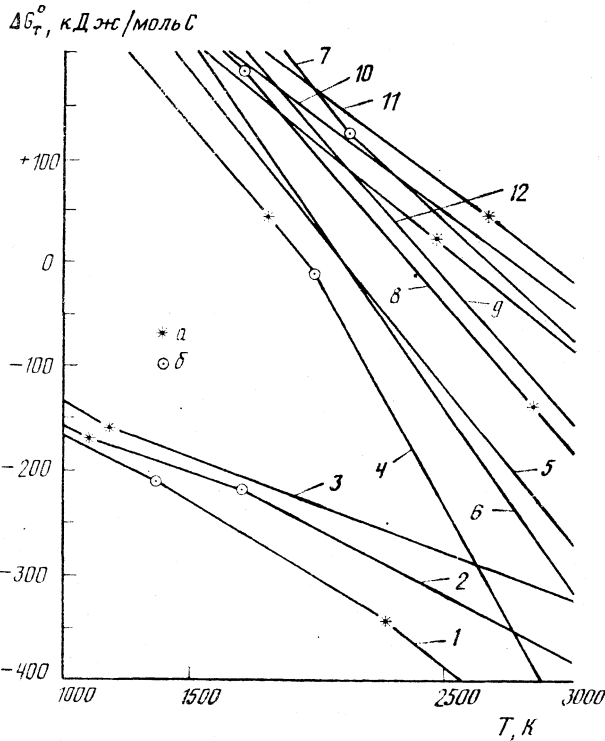


Рис. 1. Температурные зависимости изменения изобарно-изотермического потенциала реакций восстановления модификаторов из оксидов, фторидов и силицидов: 1 -  $\frac{1}{2}\text{Mg}_2\text{Si} + \text{C} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{Mg} + \frac{1}{2}\text{Si}$ , 2 -  $\frac{1}{4}\text{CaSi}_2 + \text{C} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \frac{1}{4}\text{Ca} + \frac{1}{2}\text{Si}$ , 3 -  $\frac{1}{2}\text{LaSi} + \text{C} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \frac{1}{2}\text{La} + \frac{1}{2}\text{Si}$ , 4 -  $\frac{2}{3}\text{TmF}_3 + \frac{1}{2}\text{SiO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons \frac{2}{3}\text{Tm} + \text{CO} + \frac{1}{2}\text{SiF}_4$ , 5 -  $\text{MgO} + \text{C} \rightleftharpoons \text{Mg} + \text{CO}$ , 6 -  $\text{MgF}_2 + \frac{1}{2}\text{SiO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons \text{Mg} + \text{CO} + \frac{1}{2}\text{SiF}_4$ , 7 -  $\text{CaF}_2 + \frac{1}{2}\text{SiO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons \text{Ca} + \text{CO} + \frac{1}{2}\text{SiF}_4$ , 8 -  $\text{CaO} + \text{C} \rightleftharpoons \text{Ca} + \text{CO}$ , 9 -  $\frac{1}{3}\text{La}_2\text{O}_3 + \text{C} \rightleftharpoons \frac{2}{3}\text{La} + \text{CO}$ , 10 -  $\frac{1}{3}\text{Er}_2\text{O}_3 + \text{C} \rightleftharpoons \frac{2}{3}\text{Er} + \text{CO}$ , 11 -  $\frac{1}{3}\text{Sc}_2\text{O}_3 + \text{C} \rightleftharpoons \frac{2}{3}\text{Sc} + \text{CO}$ , 12 -  $\frac{2}{3}\text{LaF}_3 + \frac{1}{2}\text{SiO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons \frac{2}{3}\text{La} + \text{CO} + \frac{1}{2}\text{SiF}_4$ . Превращения: а - плавление, б - испарение

пает гольмий, неодиму, лантану, иттрию, кальцию и водороду. Следовательно, восстановление модификаторов из фторидов энергетически возможно водородом, кремнием и кальцием.

Расчет  $\Delta G_T^\circ$  восстановительных реакций произведен для соединений всех указанных модификаторов. Однако на рис. 1 приведены только результаты расчета  $\Delta G_T^\circ$  реакций, имеющих экстремальные значения для каждого типа соединений, и представители групп модификаторов, величины  $\Delta G_T^\circ$  восстановительных реакций которых отличаются незначительно. Значения температур, обеспечивающих термодинамическую возможность восстановления модификаторов из оксидов и фторидов приведены соответственно в табл. 2 и 3. Результаты расчета  $\Delta G_T^\circ$  реакций восстановления модификаторов из силицидов — на рис. 1 и в табл. 4.

### Экспериментальная часть

Результаты термодинамических расчетов проверяли экспериментально путем установления наличия сфероидизации графита при обработке наплавленного чугуна соединениями модификаторов. Для этого в состав электродных проволок, содержащих постоянные количества углерода, кремния и марганца, вводили равные количества оксида одного из шестнадцати модификаторов, фторид кальция и силициды

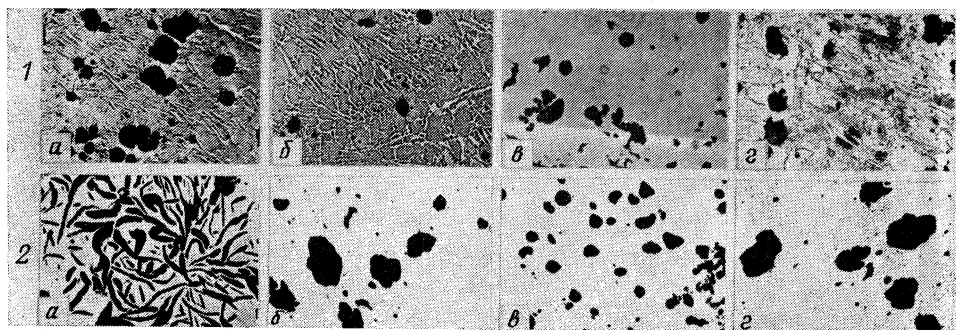


Рис. 2. Форма и размер включений графита в структуре; 1 — капли электродного металла, обработанные оксидами: а — магнезия; б — кальция; в — иттербия; г — иттрия; 2 — наплавленный немодифицированный чугун (а) и чугун, обработанный оксидами магнезия (б), кальция (в) и — иттрия (г);  $\times 100$

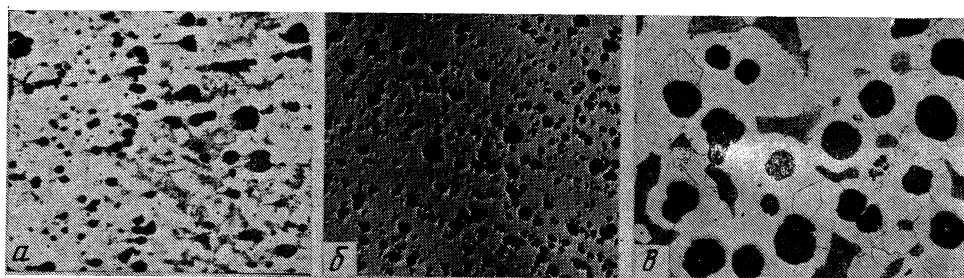


Рис. 3. Форма и размер включений графита в структуре наплавленного чугуна, обработанного: а — фторидом кальция; б — силицидом кальция; в — силицидом иттрия;  $\times 100$

кальция и иттрия. Каждой из этих проволок производили наплавку чугуна в медный кристаллизатор без применения предварительного подогрева на следующем режиме сварки:  $I_{св}=200\div 450$  А;  $U_{д}=24\div 34$  В; полярность тока — прямая и обратная. При сварке теми же составами проволок производили сбор капель электродного металла в воду ( $I_{св}=200\div 500$  А;  $U_{д}=22\div 34$  В; полярность — прямая и обратная и в расплав каустической соды, нагретой до  $450^{\circ}\text{C}$  ( $I_{св}=250\div 450$  А;  $U_{д}=26\div 32$  В; полярность — прямая и обратная). Кроме того, производили наплавку металла на чугунные образцы размером  $400\times 150\times 30$  мм при предварительном их подогреве до  $600^{\circ}\text{C}$  на следующем режиме сварки:  $I_{св}=200\div 450$  А;  $U_{д}=28\div 36$  В; полярность — прямая и обратная.

Полученный металл подвергали химическому анализу следующими методами: углерод — газообменным; кремний — весовым; марганец — объемным персульфатосеребряным; сера — объемным иодид-иодатным; фосфор — фотометрическим по градуировочным графикам; иттрий — по калибровочному графику по методике, разработанной в Саратовском государственном университете [10]; магний и кальций — спектральным и лантаноиды — фотометрическим. Металлографические исследования проводили на микрошлифах, изготовленных из наплавленного металла и капель электродного металла. Поверхность шлифов полировали, а затем исследовали на металлографическом микроскопе МИМ-9 при стократном увеличении и фотографировали с помощью камеры фотоаппарата «Зенит». Результаты металлографических исследований представлены на рис. 2, 3. Содержание в каплях электродного металла модификаторов приведено в табл. 5. Химический состав электродного металла при сварке током прямой (обратной) полярности следующий (масс.%): С 3,96—3,56; (3,88—3,28); Si 3,16—2,64 (2,74—2,06); Mn 0,83—0,72 (0,80—0,55); S 0,01—0,02 (0,01—0,025); P 0,04—0,03 (0,05—0,03).

Значения температур ( $T$ , К), обеспечивающих термодинамическую возможность восстановления модификаторов (М) из оксидов

М	C(I)	C(II)	Ca	Si	H <sub>2</sub>	H
Mg	>2100	>1900	*	>2100	>2180	>1910
Eu	>2300	>2260	*	>2410	>2430	>2200
Ca	>2360	>2175	*	>2460	>2480	>2270
Yb	>2390	>2310	<2200	>2510	>2540	>2290
Tm	>2410	**	<1050	>2500	>2540	>2320
La	>2575	>2310	<1930	>2820	>2810	>2550
Nd	>2575	>2200	<1970	>2790	>2810	>2550
Y	>2630	>2230	<1810	>2790	>2860	>2630
Ce	>2630	>2430	<1890	>2820	>2900	>2630
Dy	>2630	**	<1775	>2820	>2860	>2630
Pr	>2630	**	<1860	>2790	>2860	>2630
Pm	>2630	**	<1880	>2790	>2860	>2630
Gd	>2630	**	<1835	>2820	>2860	>2630
Tb	>2630	**	<1840	>2790	>2860	>2630
Sm	>2630	>2310	<1810	>2680	>2710	>2500
Ho	>2700	>2260	<1400	>2880	>2930	>2730
Lu	>2775	**	***	>2930	>2970	>2810
Er	>2775	**	***	>2880	>2930	>2770
Sc	>2900	**	***	***	***	***

Обозначения: C(I) и C(II) — восстановление углеродом для случаев образования химических свободных модификаторов и карбидов модификаторов соответственно; \* — во всем интервале температур, \*\* — нет сведений, \*\*\* — не восстанавливается.

Таблица 3

Значения температур ( $T$ , К), обеспечивающих термодинамическую возможность восстановления модификаторов из фторидов

М	Si	Si+C	SiO <sub>2</sub> +C(I)	SiO <sub>2</sub> +C(II)	H <sub>2</sub>	H	Ca
Tm	>2040	>1350	>1950	>1880	>2270	*	*
Lu	>2140	**	>1980	**	>2530	*	*
Eu	>2170	>1500	>2090	>1930	>2430	>1050	*
Er	>2210	**	>2000	**	>2570	*	*
Dy	>2340	**	>2060	**	>2630	*	*
Tb	>2340	**	>2060	**	>2630	*	*
Mg	>2370	>1430	>2100	>1950	>2560	>1440	*
Sm	>2400	**	>2110	**	>2600	*	*
Gd	>2480	**	>2080	**	>2670	*	*
Yb	>2580	>2940	>2190	>2090	>2700	>1450	*
Pm	>2640	**	>2130	**	>2790	*	*
Pr	>2700	**	>2160	**	>2810	>1150	*
Ce	>2870	>1990	>2210	>2060	>2870	>1260	*
Ho	***	>2190	>2400	>2120	***	>1810	*
Nd	***	>2500	>2430	>2180	***	>1900	*
La	***	>2870	>2440	>2250	***	>1960	*
Y	***	***	>2480	>2230	***	>2060	*
Ca	***	***	>2650	>2510	***	>2750	*

Обозначения см. табл. 2.

### Обсуждение результатов

Связь термодинамических расчетов с проведенными экспериментами может быть установлена после рассмотрения механизма сфероидизации графита. Так, сфероидизирующее действие модификаторов объясняют [11]: изменением поверхностного натяжения на границе раздела фаз либо

Таблица 4

Энергетическая возможность восстановления модификаторов из их соединений ( $\Delta G^\circ$ ), кДж/моль

М	I			II			III		
	1000 К	1600 К	3000 К	1000 К	1600 К	3000 К	1000 К	1600 К	3000 К
	Ca	84,1	41,5	-56,4	131,6	70,7	-21,6	-158,8	-211,0
Ce	113,7	65,0	-42,3	130,3	57,4	-111,8	-	-	-
Eu	109,3	57,2	-64,3	118,3	42,0	-138,4	-	-	-
Ho	106,5	56,1	-61,3	137,1	63,1	-109,2	-	-	-
La	105,5	56,5	-55,3	151,7	78,3	-92,3	-138,5	-194,0	-324,7
Mg	63,8	21,7	-77,6	90,6	31,4	-91,4	-165,3	-240,6	-471,3
Nd	105,2	62,7	-66,8	149,5	73,4	-103,5	-	-	-
Sm	110,1	59,4	-56,7	119,0	35,8	-139,7	-	-	-
Y	84,7	48,5	-57,8	143,1	72,6	-90,9	-	-	-
Yb	107,6	77,8	-55,5	132,1	59,1	-111,9	-	-	-

Обозначения: I — восстановление из оксидов углеродом, II — из фторидов совместно углеродом с  $\text{SiO}_2$ , III — из силицидов углеродом совместно с кислородом; прочерк — отсутствие сведений.

Таблица 5

М	$T_B, K$	с	$c_1$	$c_2$	$c_1'$	$c_2'$	М	$T_B, K$	с	$c_1$	$c_2$	$c_1'$	$c_2'$
Mg	2100	1,20	0,16	13	0,25	21	Tb	2630	4,74	0,09	5	0,15	9
Eu	2300	1,72	0,17	10	0,24	14	Y	2630	4,57	0,08	5	0,13	8
Ca	2360	1,43	0,15	10	0,22	15	Ce	2630	4,71	0,08	5	0,13	8
Yb	2390	1,76	0,14	8	0,21	12	Gd	2630	1,73	0,08	5	0,13	8
Nd	2575	1,71	0,12	7	0,19	11	Pr	2630	4,71	0,06	4	0,10	6
La	2575	1,70	0,11	6	0,17	10	Ho	2700	1,75	0,08	5	0,12	7
Sm	2630	1,72	0,11	6	0,17	10	Er	2775	1,75	0,08	5	0,12	7
Dy	2630	1,74	0,10	6	0,16	9							

Обозначения:  $T_B$  — температуры, при которых возможно восстановление модификаторов из оксидов; с — содержание модификаторов в элементной проволоке, %;  $c_1$  и  $c_2$  — соответственно содержание модификаторов в электроном металле и количество восстановленных модификаторов (%) при сварке током прямой полярности,  $c_1'$  и  $c_2'$  — то же при сварке током обратной полярности.

образованием адсорбционных пленок из модификатора, задерживающих пограничную диффузию; образованием вынужденных либо самопроизвольных зародышей в результате взаимодействия модификатора с составляющими чугуна; возникновением в металле в результате испарения модификатора газовых пузырей или пор, которые занимают графитом и определяют его форму; раскисляющим дегазирующим и обессеривающим действием модификатора, который, рафинируя металл, облегчает протекание диффузионных процессов и вызывает переохлаждение; торможением роста графита металлической матрицей и т. д.

Таким образом, в подавляющем большинстве гипотез механизма сфероидизации графита предусматривается наличие модификатора в чугуне в химически не связанном состоянии. Эту идею подтверждает и практика модифицирования чугуна, которой доказано, что для достижения эффекта сфероидизации графита чугун должен быть обработан модификатором, находящимся в химически не связанном состоянии.

Результаты термодинамических расчетов показывают, что восстановление металлов — сфероидизаторов графита из их оксидов возможно (см. рис. 1 и табл. 2) углеродом при температуре от 2100 (для магния) до 2900 К (для скандия). Температура снижается в случае образования не свободных модификаторов, а их карбидов. В случае восстановления модификаторов из оксидов кремнием, водородом и кальцием наблюдается значительное повышение температуры, при которой оказывается возможным протекание этих реакций. Таким образом, все модификаторы могут быть восстановлены из оксидов элементами (углеродом и кремнием), входящими в состав чугуна, т. е. не требуется специально дополнительно вводить в электродные материалы вещества-восстановители. Целесообразность введения кальция для этих целей должна быть подтверждена экспериментально.

Из фторидов все модификаторы восстанавливаются кальцием, атомарным водородом и углеродом совместно с оксидом кремния (см. рис. 1 и табл. 3). Следовательно, и для восстановления модификаторов из фторидов не требуется дополнительно вводить в состав чугуна специально вещества-восстановители.

Из силицидов возможно восстановление магния и кальция углеродом при образовании карбидов элементов реагирующих веществ во всем диапазоне температур; лантан восстанавливается при  $T < 2290$  К. При взаимодействии углерода совместно с кислородом и силицидом модификаторов оказывается возможным восстановление всех модификаторов в рассматриваемом интервале температур с образованием химически не связанных модификаторов (см. рис. 1 и табл. 4). Кроме того, в этом случае значительно уменьшается и величина  $\Delta G_T^\circ$  всех реакций по сравнению с  $\Delta G_T^\circ$  реакций взаимодействия силицидов только с углеродом.

Из сравнения величин  $\Delta G_T^\circ$  реакций восстановления модификаторов из оксидов, фторидов и силицидов следует, что наименьшие значения  $\Delta G_T^\circ$  наблюдаются для реакций восстановления модификаторов из силицидов при всех температурах (см. табл. 4). Это свидетельствует о том, что наиболее благоприятные энергетические условия существуют для восстановления модификаторов из силицидов. Кроме того, в данном случае не требуется дополнительного ввода кремния в состав электродных проволок, который вводится соответствующим силицидом. Поэтому из рассмотренных соединений модификаторов наиболее целесообразно в электродных материалах применять силициды модификаторов.

Полученные результаты термодинамических расчетов подтверждены

экспериментально. Как видно из данных табл. 5, 10% и более восстанавливается из оксидов только магния, европия и кальция, меньше всего происходит восстановление празеодима (4%). За исключением этого случая количество восстановленного модификатора в какой-то степени имеет обратную зависимость от температуры, при которой возможно протекание восстановительных реакций. Кроме того, количество восстанавливаемых модификаторов при сварке током обратной полярности больше, чем током прямой полярности. Это, по всей вероятности, связано с более высокой температурой капель электродного металла при сварке током обратной полярности по сравнению с температурой капель при сварке током прямой полярности.

Металлографический анализ капель электродного металла показывает, что графит в структуре капель, закристаллизовавшихся в воде, не обнаружен. Кристаллизация капель в расплаве каустической соды происходит с образованием включений графита. В таких каплях электродного металла, не обработанного модификаторами, форма графита пластинчатая, размер — 250—300 мкм (рис. 2, 2, а). Модифицирование чугуна оксидами модификаторов способствует образованию шаровидной формы графита как в структуре капель электродного металла (рис. 2, 1), так и в наплавленном чугуне (рис. 2, 2, б, в, г). При модифицировании фторидом кальция ( $\text{CaF}_2$ ) также наблюдается образование шаровидного графита (рис. 3, а). Однако в этих двух случаях 100%-ной сфероидизации графита не происходит. Введение же силицидов модификаторов в количестве, равном количеству вводимых оксидов или фторидов, обеспечивает 100%-ную сфероидизацию графита (рис. 3, б, в). Термодинамические расчеты также доказывают наибольшую энергетическую возможность восстановления металлов — сфероидизаторов графита из этих соединений.

Таким образом, экспериментальные данные подтверждают достоверность полученных результатов расчета энергетической возможности восстановления модификаторов из оксидов, фторидов и силицидов.

#### Список литературы

1. Крестов Г. А. Термохимия соединений редкоземельных и актиноидных элементов. М.: Атомиздат, 1972. 264 с.
2. Подгаецкий В. В., Галинич В. И. // Автоматическая сварка. 1961. № 5. С. 3.
3. Волощенко М. В., Компаниченко В. М., Полтавцева И. С. // Физика и химия обработки материалов. 1969. № 3. С. 33.
4. Остроумов М. А., Свит Т. М. // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. № 5. С. 1269.
5. Верягин У. Д., Маширев В. П., Рябцев Н. Г. и др. Термодинамические свойства неорганических веществ. Спр. под ред. А. П. Зефирова. М.: Атомиздат, 1968. 460 с.
6. Карапетьянц М. Х., Карапетьянц М. Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М.: Химия, 1968.
7. Киреев В. А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М.: Химия, 1975. 535 с.
8. Рябин В. А., Остроумов М. А., Свит Т. М. Термодинамические свойства веществ. Спр. Л.: Химия, 1977. 389 с.
9. Ефимов А. И., Белокурова Л. П., Василькова И. В., Чечев В. П. Свойства неорганических соединений. Спр. Л.: Химия, 1983. 392 с.
10. Потрехаева Л. И., Лапцкая А. Б., Пиркес С. Б. и др. // Исследования в области редкоземельных элементов. Сб. научн. тр. Саратов. гос. ун-та. Саратов, 1976. С. 81—84.
11. Ващенко К. И., Софрони Л. Магниевый чугун. М.; Киев: Машгиз, 1960. 487 с.

Поступила в редакцию  
2.III.1990

УДК 536.7 : 536.12

© 1991 г.

Эткин В. А.

## МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ЛИНЕЙНЫХ И НЕЛИНЕЙНЫХ НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ

Показана возможность описания кинетики необратимых процессов меньшим числом феноменологических коэффициентов с нахождением эффектов наложения и взаимосвязей между ними без использования соотношений взаимности.

Известно, что область применимости существующего метода исследования необратимых процессов [1, 2], основанного на нахождении линейной связи между их обобщенными скоростями (потоками)  $J_i$  и движущими силами  $X_j$  в форме

$$J_i = \sum_{j=1}^N L_{ij} X_j \quad (i, j=1, 2, \dots, N) \quad (1)$$

и использовании соотношений взаимности между феноменологическими коэффициентами  $L_{ij}$

$$L_{ij} = L_{ji}, \quad (2)$$

ограничена линейными системами и состояниями в непосредственной близости к равновесию, где положения (1) и (2) достаточно строго обоснованы. Эту ограниченность можно преодолеть, изыскав возможность нахождения эффектов наложения разнородных процессов и взаимосвязей между ними без привлечения соотношений взаимности Онсагера, нарушающихся в нелинейных системах.

Первым шагом на этом пути является устранение существующего произвола в выборе сопряженных потоков  $J_i$  и сил  $X_i$  и однозначное нахождение их из условий частичного равновесия<sup>1</sup>. Такой подход предполагает определение потоков  $J_i$  как производных по времени  $\tau$  от координат процессов, вызывающих особые, качественно отличимые и несводимые к другим изменения состояния. Условимся называть такие процессы *феноменологически независимыми*. Очевидно, что только для таких процессов возможно установление частичного равновесия, поскольку в противном случае те же изменения свойств системы вызывались бы сохраняющимися процессами. Последнее означает, что координатами феноменологически независимых процессов могут быть только величины, не изменяющиеся в ходе других, также независимых процессов.

Именно такой подход лежит в основе определения теплоты и работы в термодинамике как способов энергообмена, не связанных с переносом вещества через границы системы [3]. Рассмотрим с этих позиций достаточно общий случай открытой многокомпонентной гидротермической системы. Выбор потоков  $J_i$  и сил  $X_j$  в любой равновесной части такой систе-

<sup>1</sup> Под частичным равновесием понимается состояние, характеризующееся прекращением части процессов, в том числе стационарных.



мы обычно осуществляется на основе классического соотношения Гиббса [1, 2]

$$T dS = dU + p dV - \sum_{k=1}^{\kappa} \mu_k dn_k. \quad (3)$$

где  $S$ ,  $U$ ,  $V$  — энтропия, внутренняя энергия и объем соответствующей части системы;  $T$ ,  $p$  — ее температура и давление;  $\mu_k$ ,  $n_k$  — химический потенциал и число молей  $k$ -го вещества.

Здесь энтропия рассматривается как функция независимых переменных  $U$ ,  $V$  и  $n_k$ . Однако потоки  $J_U = \dot{U}$ ,  $J_V = \dot{V}$ ,  $J_k = \dot{n}_k$ , найденные на основе этого выражения после составления уравнения баланса энтропии и выделения в нем части, относящейся к «производству энтропии»  $d_i S/dt$ , не будут феноменологически независимыми, ибо как  $U$ , так и  $V$  могут изменяться не только при элементарном теплообмене  $\delta Q$  или совершении работы  $\delta L$ , но и вследствие массообмена  $\delta U_m$  (изменения массы системы  $m$  или концентраций  $k$ -тых компонентов  $c_k$ ). Неудивительно поэтому, что некоторые из таких потоков исчезают только в состоянии полного равновесия и при совместном протекании оказываются взаимосвязанными.

Предлагаемый метод основан на использовании выражения для скорости изменения внутренней энергии как функции переменных, независимость которых обеспечена феноменологически (условиями опыта). Например, чтобы описать процесс, связанный с установлением теплового равновесия между подсистемами, необходимо предварительно вычесть из общего изменения энтропии  $dS$  ту его часть  $\sum_k s_k dn_k$ , которая обусловлена

переносом вещества через границы системы и не относится к теплоте  $\delta Q$  в ее классическом определении [3]

$$\delta Q = T dS - \sum_k T s_k dn_k, \quad (4)$$

где  $s_k$  — молярная энтропия переносимого компонента.

Точно так же при описании объемной релаксации, связанной с перераспределением объема между подсистемами, разделенными подвижной перегородкой, необходимо вычесть из общего изменения объема подсистемы  $dV$  часть  $\sum_k v_k dn_k$ , обусловленную переносом  $k$ -х веществ и не связанную с работой расширения  $\delta L$

$$\delta L = p dV - \sum_k p v_k dn_k, \quad (5)$$

где  $v_k$  — молярный объем переносимого вещества.

Подобным же образом при описании процесса избирательного массопереноса (диффузии, осмоса и т. п.)  $\delta U_m$  необходимо из общего изменения энергии  $dU$  вычесть ту его часть, которая обусловлена теплообменом  $\delta Q$  и работой расширения  $\delta L$ , и рассматривать только те изменения состояния, которые присущи массообмену в «чистом виде», т. е. связаны с добавлением к системе  $dn_k$  молей  $k$ -го вещества с внутренней энергией  $u_k$

$$\delta U_m = dU - \delta Q + \delta L = \sum_k u_k dn_k. \quad (6)$$

Совместное рассмотрение выражений (4)–(6) приводит, естественно, к соотношению Гиббса (3), где  $\mu_k = u_k + pv_k - Ts_k$ . Однако нами еще не учтены тепловые и объемные эффекты, которые сопровождают процесс избирательного массопереноса и не относятся к процессам термической и объемной релаксации. Чтобы выделить их, рассмотрим энтропию  $S$  как функцию  $T$ ,  $p$  и  $n_k$  [4]

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p, n_k} dT + \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T, n_k} dp + \sum_k \left( \frac{\partial S}{\partial n_k} \right)_{p, T, n_l} dn_k = [dS]_{n_k} + \sum_k \bar{s}_k dn_k. \quad (7)$$

Первые два члена этого выражения характеризуют изменение энтропии закрытой системы неизменного состава  $[dS]_{n_k}$ , складывающееся, очевидно, из изменений энтропии отдельных компонентов  $[dS]_{n_k} = \sum_k n_k ds_k$ .

Последний же член определяет парциальную молярную энтропию  $\bar{s}_k \equiv (\partial S / \partial n_k)_{p, T, n_l}$  [4]. Таким образом,

$$dS = \sum_k n_k ds_k + \sum_k \bar{s}_k dn_k. \quad (8)$$

Подставляя выражение (8) и (4), находим, что теплота процесса включает в себя две составляющие

$$\delta Q = \sum_k n_k T ds_k + \sum_k T (\bar{s}_k - s_k) dn_k = \delta Q^T + \delta Q^*. \quad (9)$$

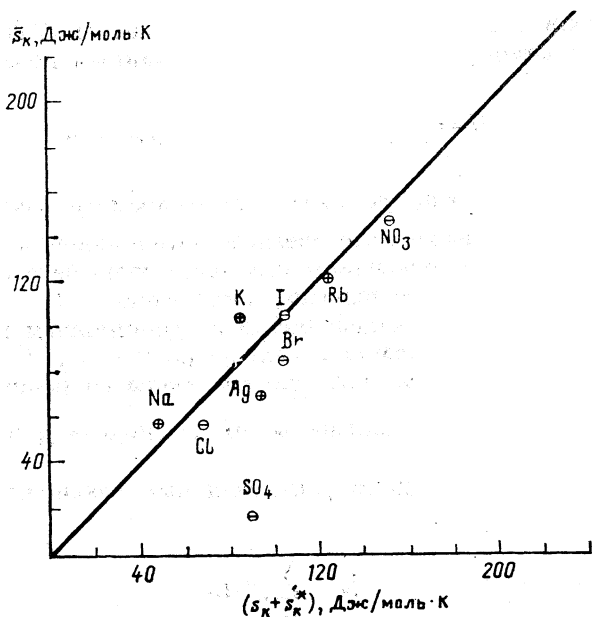
Одна из них,  $\delta Q^T$ , относится к закрытой системе неизменного состава и имеет изначальный смысл теплоты как части энергообмена, обусловленной исключительно разностью температур между телами [3]. Другая,  $\delta Q^* = T (\bar{s}_k - s_k) dn_k$  относится к «функциям смешения» [4] и представляет собой изотермическую теплоту, определяемую разностью между действительным приращением энтропии смеси или раствора  $\bar{s}_k$  при изобарно-изотермическом вводе в них моля  $k$ -го вещества, и той энтропией  $s_k$ , которая привнесена этим веществом. Эта теплота служит мерой взаимодействия компонентов и отражает неаддитивность энтропий компонентов в процессе их смешения (растворения).

Составляющие  $J_q^T \equiv -\delta Q^T / d\tau = -\sum_k n_k T ds_k / d\tau$  и  $J_q^* \equiv -\delta Q^* / d\tau = -\sum_k T (\bar{s}_k - s_k) dn_k / d\tau$  потока тепла  $J_q = -\delta Q / d\tau$  феноменологически различимы.

Если поток тепла  $J_q^T$  возникает вследствие разности температур между подсистемами и направлен вдоль проводника тепла, то поток  $J_q^*$  направлен к проводнику тепла и представляет собой теплоту, которую необходимо сообщить подсистемам от термостата для поддержания в них постоянной температуры. Величина

$$Q_k^* \equiv \left( \frac{\partial Q^*}{\partial n_k} \right)_{p, T, n_l} = \left[ \frac{\partial Q^* / \partial \tau}{(\partial n_k / \partial \tau)} \right]_{p, T, n_l} = \left( \frac{J_q^*}{J_k} \right)_{p, T, n_l}, \quad (l \neq k) \quad (10)$$

называется в теории необратимых процессов «теплотой переноса  $k$ -го компонента» и трактуется обычно как теплота, переносимая молекул  $k$ -го



Связь между перенесенной энтропией  $s_k$ , энтропией переноса  $s_k^*$  и парциальной молярной энтропией  $\bar{s}_k$  ряда ионов (сплошная линия — теоретическая зависимость  $\bar{s}_k = s_k + s_k^*$ )

вещества в отсутствие перепада температур между подсистемами  $\Delta T=0$ . Предложенная здесь трактовка составляющей  $Q_k^*$  как чисто термодинамической величины, относящейся к категории теплот смешения, растворов, Пельтье, Томсона и т. п., согласуется не только со способом ее непосредственного калориметрического определения [2], но и с результатами независимых измерений величин  $\bar{s}_k$ ,  $s_k$ , а также «энтропии переноса»  $s_k^* \equiv Q_k^*/T$  для ряда катионов и анионов [5]. Данные этих измерений можно использовать для проверки соотношения  $\bar{s}_k = s_k + s_k^*$ , вытекающего из определения  $Q_k^*$ . Однако поскольку при нахождении  $\bar{s}_k$  и  $s_k$  за нуль отсчета принимались парциальные молярные энтропии ионов водорода ( $\bar{s}_H=0$ ), а за нуль отсчета  $s_k^*$  — энтропии переноса ионов хлора ( $s_{Cl}^*=0$ ) [5], такую проверку можно осуществить, очевидно, лишь после приведения результатов измерения величин  $\bar{s}_k$ ,  $s_k$  и  $s_k^*$  к единому началу отсчета. Проще всего положить  $s_H^*=0$ , т. е. сместить начало отсчета  $s_k^*$  для всех ионов (в том числе и  $s_{Cl}^*$ ) на одну и ту же величину  $s_H^*$ . Скорректированные таким образом данные по  $\bar{s}_k$ ,  $s_k$  и  $s_k^*$  [5] показаны на рисунке. Сплошной линией на нем изображена зависимость  $\bar{s}_k = s_k + s_k^*$ . Достаточно тесная корреляция между нею и данными экспериментов (точки) свидетельствует о непротиворечивости термодинамической трактовки величины  $Q_k^*$ , данной здесь без привлечения соотношений взаимности.

Подобным же образом можно выделить объемные эффекты  $\sum_k p(\bar{v}_k - v_k) dn_k$ , связанные с вводом  $k$ -х веществ [6]. Однако здесь мы ограничимся так называемыми вентильными системами, для которых избирательный массообмен протекает в условиях  $V=\text{const}$ . В таких системах можно выделить феноменологически независимые процессы термической релаксации и избирательного переноса  $k$ -х компонентов. Подставляя выражение

(9) и (5) в уравнение (6), приходим к альтернативной форме соотношения Гиббса с членами, соответствующими указанным процессам

$$dU = \sum_k n_k T ds_k - p dV + \sum_k \bar{\mu}_k dn_k, \quad (11)$$

где  $\bar{\mu}_k \equiv (\partial U / \partial n_k)_{s_k, v, n_l} = u_k + p v_k + T(\bar{s}_k - s_k)$  — параметр состояния, который целесообразно назвать осмотическим потенциалом  $k$ -го компонента.

Использование этого уравнения позволяет непосредственно находить диагональную форму феноменологических законов (1) с единственной движущей силой  $X_i$ , исчезающей вместе с одноименным потоком  $J_i$ . Общий метод нахождения таких сил был предложен в [7]. Он основан на использовании для неравновесных систем закона сохранения энергии в

форме  $\dot{U} = - \int_V \nabla \cdot \mathbf{j}_u dV$ , где плотность потока энергии  $\mathbf{j}_u$  выражена через

плотности потоков  $i$ -х координат  $\mathbf{j}_i$  и локальные обобщенные потенциалы  $\psi_i$

$$\mathbf{j}_u = \sum_{i=1}^N \psi_i \mathbf{j}_i. \quad (12)$$

Допущение о справедливости этого выражения для необратимых процессов приводит к объединенному уравнению первого и второго начал неравновесной термодинамики в виде

$$\frac{dU}{d\tau} = - \sum_{i=1}^N \int_V \psi_i \nabla \cdot \mathbf{j}_i dV + \sum_{i=1}^N \int_V \mathbf{X}_i \cdot \mathbf{j}_i dV, \quad (13)$$

где  $\mathbf{X}_i = -\nabla \psi_i$  — термодинамические силы в их «энергетическом» представлении;  $N$  — число степеней свободы системы.

Это уравнение позволяет находить сопряженные силы  $\mathbf{X}_i$  и потоки  $\mathbf{J}_i$  (или их плотности  $\mathbf{j}_i$ ), не составляя детальных уравнений баланса массы, энергии, заряда, импульса и энтропии, поскольку оно предопределяется конкретной формой соотношения Гиббса (11) для состояний в непосредственной близости к равновесию. Для рассматриваемой прерывной системы удобнее перейти к интегральной форме уравнения (13), учитывая, что в исследуемой системе градиенты потенциалов  $\nabla \psi_i$  обращаются в нуль повсеместно, кроме самой мембраны, пористой перегородки и т. п. Если сечение мембраны, нормальное потоку  $\mathbf{j}_i$ , равно  $F$ , а ее толщина в направлении нормали равна  $\delta$ , то  $dV = dF dn$  и вместо второго члена выражения (13) для стационарных процессов ( $\nabla \psi_i = d\psi_i/dn$ ) имеем

$$\sum_i \int_V \mathbf{X}_i \cdot \mathbf{j}_i dV = - \sum_i \int_F \int_{\delta} \frac{d\psi_i}{dn} \mathbf{j}_i dF dn = \sum_i \bar{X}_i J_i, \quad (14)$$

где  $\bar{X}_i \equiv -\Delta \psi_i$ ;  $J_i \equiv \int_F \mathbf{j}_i dF$  — интегральные силы и потоки.

Для рассматриваемого случая системы, в которой протекает феноменологически независимые процессы теплопроводности и диффузии, в соот-

ветствии с выражением (11)

$$J_s \equiv -(\partial S / \partial \tau)_{V, n_k} = - \sum_k n_k ds_k / d\tau;$$

$$\bar{X}_s = -\Delta T; J_k \equiv -dn_k / d\tau, \bar{X}_k = -\Delta \bar{\mu}_k.$$

Докажем, что в стационарном состоянии с  $J_i = 0$  найденные таким образом движущие силы  $\bar{X}_i$  также обращаются в нуль. Пусть подсистемы с параметрами  $U', s_k', n_k', V'$  и  $U'', s_k'', n_k'', V''$  разделены мембраной, пропускательной для тепла и  $k$ -го вещества, и поддерживаются в стационарном состоянии  $N$ -го (в данном случае второго) порядка с установившимися потоками  $J_s$  и  $J_k$ . В некоторый момент времени обмен системы  $k$ -м веществом с окружающей средой прекращается, и в системе осуществляется переход к стационарному состоянию  $N - 1$ -го порядка, в котором  $J_k = 0$ .

С установлением нового стационарного состояния координаты процессов, поддерживаемых внешним принуждением, оказываются в обеих подсистемах зафиксированными ( $s_k', s_k'' = \text{const}$ ), тогда как остальные независимые координаты ( $n_k', n_k''$ ), а следовательно, и энергия подсистемы могут испытывать вариации, подчиняющиеся очевидному ограничению

$$dn_k = dn_k' + dn_k'' = 0, \quad (15)$$

$$dU = dU' + dU'' = \bar{\mu}_k' dn_k' + \bar{\mu}_k'' dn_k'' = 0. \quad (16)$$

Рассматривая эти выражения совместно, приходим к выводу, что в стационарном состоянии с  $J_k = 0$  имеет место равенство

$$\mu_k' = \mu_k'', \quad (17)$$

т. е. сила  $X_k \equiv -\Delta \bar{\mu}_k$  обращается в нуль, несмотря на отсутствие термического равновесия<sup>2</sup> ( $\Delta T \neq 0$ ). Это положение может быть распространено и на другие феноменологически независимые процессы. Оно означает, что в феноменологических законах для таких процессов должны быть сохранены только диагональные члены (в противном случае при  $X_i = 0$  поток  $J_i \neq 0$ ). В частности, уравнения теплопроводности и диффузии в случае их нелинейности могут быть представлены в «линеаризованной» форме [8]

$$J_s = L_s(T, p, n_k, X_s) X_s, \quad (18)$$

$$J_k = L_k(T, p, n_k, X_k) X_k \quad (19)$$

с феноменологическими коэффициентами  $L_s$  и  $L_k$ , зависящими произвольным образом от сопряженных с ними сил и любых «термостатических» параметров (в данном случае от  $s_k, v_k, n_k$  или от  $T, p, n_k$ ). Остается показать, что и в такой «редуцированной» форме законы (18) и (19) сохраняют всю информацию об «эффектах наложения», присущих рассматриваемой системе. Для этого раскроем предварительно выражение

$$\begin{aligned} d\bar{\mu}_k &= du_k - T ds_k + p dv_k + (\bar{s}_k - s_k) dT + v_k dp + T d\bar{s}_k = \\ &= T d\bar{s}_k + (\bar{s}_k - s_k) dT + v_k dp. \end{aligned} \quad (20)$$

Отсюда следует, что при  $p, T = \text{const}$  величина  $[d\bar{\mu}_k]_{p, T} = T d\bar{s}_k$ . Выражая  $T d\bar{s}_k$  известным образом через парциальную молярную энтальпию  $\bar{h}_k(p, T)$ , являющуюся функцией давления и температуры [4], и через химический потенциал  $\mu_k$  как функцию  $p, T$  и концентрации  $c_i$  независи-

<sup>2</sup> Заметим, что в существующей теории при  $J_k = 0$  величина  $X_k \equiv -\Delta(\mu_k/T) \neq 0$ .

МЫХ КОМПОНЕНТОВ ( $l=1, 2, \dots, K-1$ ), ИМЕЕМ

$$[d\mu_k]_{p,T} = T d\bar{s}_k = [d\bar{h}_k - d\mu_k]_{p,T} = -[d\mu_k]_{p,T} = - \sum_{l=1}^{K-1} \mu_{kl} dc_l, \quad (21)$$

где  $\mu_{kl}$  — сокращенное обозначение производной  $(\partial\mu_k/\partial c_l)_{p,T}$ . После этого обобщенный закон диффузии принимает вид

$$J_k = -L_k \left[ - \sum_{l=1}^{K-1} \mu_{kl} \Delta c_l + (\bar{s}_k - s_k) \Delta T + v_k \Delta p \right]. \quad (22)$$

Это уравнение, вообще говоря, нелинейно, поскольку  $L_k$  выражается через коэффициент диффузии  $D_k$ , являющийся сложной функцией параметров  $p$ ,  $T$  и  $c_l$ , а следовательно, и их полей в мембране [9]. Поэтому  $L_k$  является неявной функцией сил  $\Delta\bar{\mu}_k$ , определяющих эти поля. Тем не менее эффекты наложения, как мы убедимся, сохраняют свой аналитический вид и в этом случае. Такого рода эффекты возникают благодаря взаимодействию компонентов силы  $X_k$ , имеющих различную природу. Один из таких эффектов, получивший название термомеханического, состоит в возникновении разности давлений  $\Delta p$  по обе стороны пористой перегородки (капилляра) в сосуде, первоначально заполненном одним и тем же веществом ( $\Delta c_l = 0$ ), если размеры пор или капилляра настолько малы, что проницаемы лишь для определенного  $k$ -го «субкомпонента» [4] этого вещества. Особый интерес представляет стационарное состояние ( $J_k = 0$ ), поддерживаемое процессом теплопроводности ( $\Delta T \neq 0$ ). Для него из условия  $X_k = 0$  следует

$$\left( \frac{\Delta p}{\Delta T} \right)_{ст} = - \frac{\bar{s}_k - s_k}{v_k} = - \frac{Q_k^*}{v_k T}. \quad (23)$$

В газах это явление носит название эффекта Феддерсена (вентиль — пористая перегородка) или Кнудсена (вентиль — капилляр), а для жидкого гелия — эффекта Аллена — Джонса [2]. Обратное соотношение  $(\Delta T/\Delta p)_{ст}$  характеризует механокалорический эффект (Даунта — Мендельсона). Этот же результат следует и из существующей теории [1, 2]. В более общем случае многокомпонентной системы, когда мембрана проницаема (хотя и в различной степени) для нескольких веществ, возникают явления термоосмоса или термоэффузии [1, 2]. В бинарной смеси как потоки 1-го и 2-го компонентов  $J_1$  и  $J_2$ , так и силы  $X_1$  и  $X_2$  оказываются при этом феноменологически взаимосвязанными, поскольку они определяются (при фиксированных значениях  $L_k$ ,  $\mu_{kl}$ ,  $\bar{s}_k$ ,  $s_k$  и  $v_k$ ) одними и теми же величинами  $\Delta T$ ,  $\Delta p$  и  $\Delta c_1$

$$J_1 = L_1 [\mu_{11} \Delta c_1 - (\bar{s}_1 - s_1) \Delta T - v_1 \Delta p], \quad (24)$$

$$J_2 = L_2 [\mu_{21} \Delta c_1 - (\bar{s}_2 - s_2) \Delta T - v_2 \Delta p]. \quad (25)$$

Как известно, для взаимосвязанных потоков и сил соотношения взаимности Онсагера не гарантируются [1, 2]. Более того, в нелинейных системах, к которым относится описываемый случай, эти соотношения нарушаются тем заметнее, чем дальше система от равновесия [9]. Поэтому возможность получить выражения термомеханических и термоэффузионных эффектов без применения этих соотношений представляет значительный интерес. Разрешая систему уравнений (24), (25) относительно  $\Delta T$  и  $\Delta p$  с учетом взаимосвязи производных  $\mu_{11}$  и  $\mu_{21} = -(c_1/c_2) \mu_{11}$ , вытека-

ющей из соотношения Гиббса — Дюгема  $\left(\sum_k c_k d\mu_k\right)_{p,T} = 0$  [1, 2], находим выражение стационарного термомеханического эффекта ( $J_1, J_2=0$ )

$$\left(\frac{\Delta p}{\Delta T}\right)_{\text{ст}} = -\frac{c_1 Q_1^* + c_2 Q_2^*}{v_\mu T}, \quad (26)$$

где  $v_\mu = c_1 v_1 + c_2 v_2$  — объем одного моля смеси.

Этот результат совпадает с полученным в существующей теории, где потоки  $J_1, J_2$  предполагались независимыми, а феноменологические законы — линейными [1] (что позволяло применить к ним соотношения взаимности). Аналогичным образом, разрешая систему (24), (25) относительно  $\Delta c_1$  и  $\Delta T$ , найдем известное выражение для стационарного термоэффузионного эффекта [1] (называемого также термоосмосом [2])

$$\left(\frac{\Delta c_1}{\Delta T}\right)_{\text{ст}} = \frac{v_1 Q_2^* - v_2 Q_1^*}{v_\mu T \mu_{11}} c_2. \quad (27)$$

Перейдем теперь к еще более общему случаю систем, имеющих в своем составе свободные электроны или подвижные ионы. В этом случае перенос  $k$ -го компонента сопровождается переносом электрического заряда  $e_k$ , Кл/моль, и в выражении осмотического потенциала  $\bar{\mu}_k$  появляется дополнительный член  $e_k \phi$ , где  $\phi$  — электрический потенциал области. Тогда уравнение избирательного массопереноса принимает вид

$$J_k = L_k \left[ \sum_{l=1}^{K-1} \mu_{kl} \Delta c_l - (\bar{s}_k - s_k) \Delta T - v_k \Delta p - e_k \Delta \phi \right]. \quad (28)$$

Этому уравнению можно придать форму обобщенного закона Ома для электролитов, если перейти к электрическому току  $J_{ek} = e_k J_k$  и одновременно ввести новую силу  $\bar{X}_{ek} = -\Delta \bar{\mu}_k / e_k$ , исходя из сохранения размерности и величины произведения  $J_{ek} \bar{X}_{ek} = J_k \bar{X}_k$ . Тогда для полного тока  $J_e = \sum_k J_{ek}$

найдем

$$J_e = \sum_k L_e \bar{X}_{ek} = - \sum_k L_e \left[ \Delta \phi + \frac{\bar{s}_k - s_k}{e_k} \Delta T + \frac{v_k}{e_k} \Delta p - \sum_{l=1}^{K-1} \frac{\mu_{kl}}{e_k} \Delta c_l \right], \quad (29)$$

где  $L_e = L_k e_k^2$  — коэффициент проводимости для  $k$ -го носителя заряда.

Аналогичным образом уравнению (28) можно придать форму обобщенного закона фильтрации Дарси, переходя к объемному (фильтрационно-му) потоку  $J_v = \sum_k v_k J_k$  и одновременно вводя для каждой его составляющей  $J_{vk} = v_k J_k$  новую силу  $\bar{X}_{vk} = -\Delta \bar{\mu}_k / v_k$  для сохранения размерности произведения  $J_{vk} \bar{X}_{vk} = J_k \bar{X}_k$ . Тогда

$$J_v = - \sum_k L_v \left[ \Delta p + \frac{\bar{s}_k - s_k}{v_k} \Delta T + \frac{e_k}{v_k} \Delta \phi - \sum_{l=1}^{K-1} \frac{\mu_{kl}}{v_k} \Delta c_l \right], \quad (30)$$

где  $L_v = L_k v_k^2$  — коэффициент фильтрации  $k$ -го вещества.

Нетрудно заметить, что при заданных термодинамических и транспортных свойствах системы составляющие  $J_{e_k}$  и  $J_{v_k}$  электрического тока  $J_e$  и фильтрационного потока  $J_v$  взаимосвязаны, и эта связь выражается соотношением

$$L_e v_k / e_k = L_v e_k / v_k. \quad (31)$$

Можно показать, что соотношения взаимности Онсагера являются следствием уравнения (31), если законы (28)–(30) представить в матричной форме (1). Однако более важно найти взаимосвязи между эффектами наложения, минуя соотношения взаимности, требующими допущения о линейности систем и их близости к равновесию. Рассмотрим в качестве примера так называемые электрокинетические явления [1, 2] в изотермических системах ( $\Delta T=0$ ) однородного состава ( $\Delta c_i=0$ ). Из закона Ома в форме (29) при  $\Delta\varphi, \Delta T, \Delta c_i=0$  следует

$$\left(\frac{J_e}{\Delta p}\right)_{\Delta\varphi=0} = - \sum_k L_e v_k / e_k. \quad (32)$$

Это выражение характеризует явление потокопроводности (эффект Квинке) [2]. Соответственно из закона Дарси в форме (30) имеем

$$\left(\frac{J_v}{\Delta\varphi}\right)_{\Delta p=0} = - \sum_k L_v e_k / v_k. \quad (33)$$

Данное соотношение описывает электроосмос (эффект Реуса) [2]. Сопоставляя правые части выражений (32) и (33) с (31), находим связь эффектов Реуса и Квинке

$$(J_e / \Delta p)_{\Delta\varphi=0} = (J_v / \Delta\varphi)_{\Delta p=0}. \quad (34)$$

Подобным же образом можно получить соотношение и между стационарными эффектами. Полагая, что в системе сохраняется состояние механического равновесия ( $\Delta p=0$ ), из выражений (29) и (30) находим

$$(J_v / J_e)_{\Delta p=0} = \left( \sum_k L_v e_k / v_k \right) / \sum_k L_v. \quad (35)$$

Сопоставляя это выражение со стационарным эффектом Квинке, вытекающим из уравнения (29) при  $J_e=0$

$$(\Delta\varphi / \Delta p)_{J_e=0} = - \left( \sum_k L_e v_k / e_k \right) / \sum_k L_e, \quad (36)$$

приходим к соотношению Заксена, установленному экспериментально [1, 2]:  $(J_v / J_e)_{\Delta p=0} = (\Delta\varphi / \Delta p)_{J_e=0}$ .

Подведем некоторые итоги. Предложенный последовательно термодинамический метод исследования необратимых процессов переноса исходит из концепции существования для каждого феноменологически независимого процесса единственной термодинамической силы, с исчезновением которой этот процесс прекращается. Эта концепция не противоречит онсагеровской идее о зависимости каждого из потоков от всех действующих в системе движущих сил, если под ними понимать компоненты единственной «результатирующей» силы  $X_k$ , найденной из условий частичного равновесия (стационарного состояния  $N-1$ -го порядка). Поскольку компоненты «результатирующей» силы процесса избирательного массопереноса име-



ют одинаковую тензорную размерность, предложенный метод нахождения указанных сил включает в себя принцип симметрии Кюри [1, 2], не требуя его дополнительного привлечения. Этот метод не противоречит также доказанной в теории необратимых процессов возможности приводить линейные феноменологические законы (1) к диагональной форме (без перекрестных членов) при сохранении в ней всей информации об «эффектах наложения» [1, 2]. В линейных системах он позволяет получить те же результаты, что и существующая теория необратимых процессов, более простым путем, не составляя детальных уравнений баланса массы, энергии, заряда, импульса и энтропии, и не прибегая к соотношениям взаимности Онсагера.

Вместе с тем этот метод свободен от ряда ограничений, присущих существующей теории. Он не требует постоянства феноменологических коэффициентов и линейности феноменологических законов, а тем самым — непосредственной близости систем к равновесию. Область его применения не ограничена стационарными процессами, поскольку для нахождения «эффектов наложения» достаточно частичного равновесия. Наконец, предложенный метод приводит к дальнейшему сокращению числа феноменологических коэффициентов  $L_{ij}$  путем замены их соотношения термодинамическими параметрами. При этом число эмпирических коэффициентов, необходимых для описания  $N$  независимых процессов переноса, уменьшается от  $N(N+1)/2$  в существующей теории по  $N$ . Последнее открывает новые возможности для нахождения ряда термодинамических функций (в том числе функций смешения) по данным измерения теплоты переноса или эффектов наложения. Благодаря этому указанный метод может способствовать расширению сферы приложения термодинамики к необратимым процессам.

#### Список литературы

1. Де Гроот С. Термодинамика необратимых процессов: Пер. с англ. М.: Мир, 1964.
2. Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов: Пер. с нем. М.: Мир, 1974.
3. Сборник рекомендуемых терминов. Термодинамика/Под ред. И. И. Новикова. М.: Наука, 1973. Вып. 85.
4. Булатов Н. К., Лундин А. Б. Термодинамика необратимых физико-химических процессов. М.: Химия, 1984.
5. Tarrel H. J. V. Diffusion and Heat flow in Liquids. L.: Willey, 1961.
6. Эткин В. А. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 6. С. 1660.
7. Эткин В. А. // Там же. 1988. Т. 62. № 8. С. 2246.
8. Эткин В. А. // Там же. 1985. Т. 59. № 3. С. 560.
9. Mason E. A., Wendt R. P., Bresler E. H. // J. Chem. Farad. Trans. 1972. V. 68. № 11. P. 1938.

Тольяттинский политехнический институт

Поступила в редакцию  
8.IX.1989

## ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 546.26—162 : 541.127.183 :: 543.544.25

© 1991 г.

*Абызов А. М., Смирнов Е. П.*

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ N<sub>2</sub>O С ГРАФИТОМ И АЛМАЗОМ В ИМПУЛЬСНОМ РЕЖИМЕ

Импульсным методом исследована нестационарность кинетики хемосорбции O и газификации до CO, CO<sub>2</sub> в области степеней превращения твердой фазы менее монослоя при взаимодействии с N<sub>2</sub>O насыщенных кислородными группами и обезгаженных поверхностей алмаза и графита. Установлено, что в случае алмаза, при сильной нестационарности, скорость реакции уменьшается линейно глубине протекания реакции, в случае графита, при слабой нестационарности, — экспоненциально. Для алмаза по изотермам рассчитаны концентрации активных центров и энергия активации. Обсуждены модели реакционной поверхности алмаза и графита.

Изучение кинетики взаимодействия газ — твердое тело в импульсном режиме дает ценную информацию о реакционной способности поверхности. Метод позволяет проследить изменения на уровне долей процентов монослоя. Соответственно имеется возможность исследовать нестационарные эффекты при переходе, в результате импульсной реакции, от исходной к стационарной (квазистационарной) структуре поверхности [1]. Цель работы — изучение нестационарных эффектов хемосорбции кислорода и окислительной деструкции с образованием CO, CO<sub>2</sub> при взаимодействии графита и алмаза с закисью азота.

#### Экспериментальная часть

Хроматографическая установка аналогична описанной в работе [2], но схема изменена на двухдетекторную (кран-дозатор → реактор → колонка с углем СКТ-3, 1 м, 80° С → детектор CO<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>O → колонка с цеолитом NaA, 2 м, 80° С → детектор N<sub>2</sub> и CO). Доля примесного O<sub>2</sub> в газе-носителе (He) в реакторе ≈ 10<sup>-6</sup>. Поверхности исходных образцов алмаза АМ-3 (получен кипячением в HClO<sub>4</sub>) и графита ГСМ-0,5 насыщали кислородными функциональными группами ([2], спектры термодесорбции). Определяли величины удельных хемосорбций  $q_0/S$  и выгорания  $q_c/S$ , мкмоль/лм<sup>2</sup>, где  $q_0$ ,  $q_c$  — количества хемосорбированных атомов O и газифицированных атомов C за импульс ( $q_0 = q_{N_2} - q_{CO} - 2q_{CO_2}$ ,  $q_c = q_{CO} + q_{CO_2}$ ),  $S$  — хемосорбционно-активная поверхность ( $S/m = 1,0$  м<sup>2</sup>/г для графита, 12 м<sup>2</sup>/г для алмаза), а также величины

$\sum_j q_j/S$ , полученные суммированием по всем импульсам  $j$ . Рассчитывали средние скорости хемосорбции, образования CO, CO<sub>2</sub> ( $w = q/m\tau$ , мкмоль/г·с, где  $\tau = 4,2$  с —

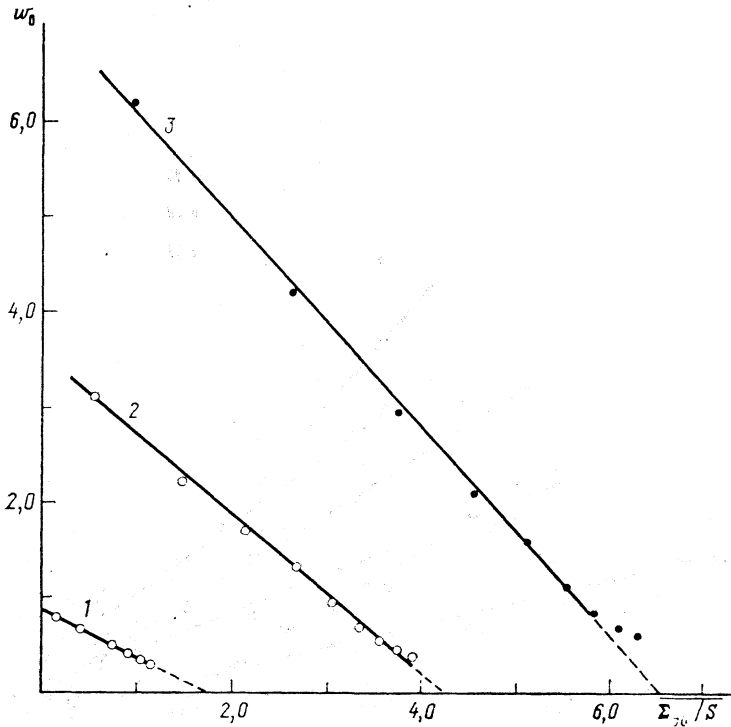


Рис. 1. Зависимости скорости хемосорбции кислорода  $w_0$ , мкмоль/г·с, на обезгаженной поверхности алмаза при 100 (1), 200 (2), 300° С (3) от суммарного количества хемосорбированного – термодесорбированного кислорода  $\Sigma q_0/S$ , мкмоль/м<sup>2</sup>

длина импульса [3]). Эксперименты проводили в двух режимах: 1) при максимальном заполнении поверхности оксигруппами, когда температуру повышали до заданного значения  $T$  (т. е. на поверхности остались группы, термодесорбция которых идет при температурах выше  $T$ ) и затем подавали серию импульсов  $N_2O$ ; 2) при минимальном заполнении, когда в промежутках между импульсами, подаваемыми при постоянной  $T$ , проводили термодесорбционную очистку поверхности путем нагрева до 900° С (графит), 750° С (алмаз). Для каждой изотермы брали новый образец.

### Обсуждение результатов

Хемосорбция на алмазе характеризуется ярко выраженной нестационарностью. В режиме 2) при отсутствии выгорания ( $T=100\div 300^\circ\text{C}$ ) скорость хемосорбции уменьшается линейно с ростом общего количества кислорода, который хемосорбируется из импульса  $N_2O$  и термодесорбируется в виде  $CO$  перед подачей следующего импульса (рис. 1), что объясняется, вероятно, необратимым разрушением тех активных центров, на которых прошла хемосорбция и термодесорбция

$$w_{0_2} = B(T) [c_\Sigma - \overline{\Sigma q_0/S}], \quad (1)$$

где  $c_\Sigma$ , мкмоль/м<sup>2</sup> – концентрация активных центров на исходной поверхности,  $\overline{\Sigma q_0/S}$  – концентрация дезактивированных центров (значения  $\Sigma q_0/S$  центрированы к середине импульса:  $(\overline{\Sigma q_0/s})_j = 1/2 \left( \sum_j q_0/S + \sum_{j-1} q_0/S \right)$ ).

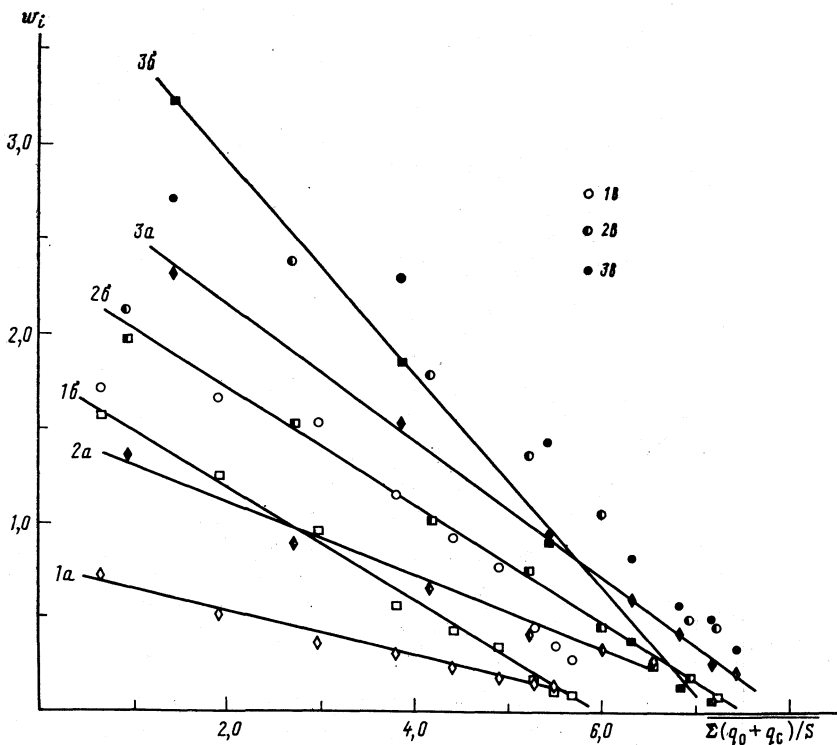


Рис. 2. Зависимости скорости образования CO (а), CO<sub>2</sub> (б) и хемосорбции кислорода (в) (мкмоль/г·с) на заполненной оксигруппами поверхности алмаза при 500 (1), 525 (2) и 550° С (3) от суммарного количества хемосорбированного кислорода и выгоревшего углерода  $\Sigma(q_0 + q_c)/S$ , мкмоль/м<sup>2</sup>

Вычисленные значения  $c_x$  обезгаженной поверхности увеличиваются с ростом  $T$  ( $c_x=1,7; 4,2; 6,5$  мкмоль/м<sup>2</sup> при 100, 200, 300° С). Найденная по зависимости  $\ln B - 1/T$  энергия активации адсорбции  $E_0=7,1 \pm 0,3$  кДж/моль.

Аналогично, в режиме 1), при совместном протекании выгорания и хемосорбции ( $T=500 \div 600^\circ \text{C}$ ) наблюдается линейная зависимость

$$w_i = B_i [(c_x)_i - \Sigma(q_0 + q_c)/S], \quad (2)$$

где  $i=\text{CO}, \text{CO}_2$ , т. е. дезактивация центров в результате хемосорбции (с возможной последующей термодесорбцией при  $T$ ) и выгорания (рис. 2). При этом  $(c_x)_{\text{CO}} \approx (c_x)_{\text{CO}_2}$  для данной  $T$ , следовательно образование CO и CO<sub>2</sub> идет на одних и тех же центрах; величина  $c_x$  резко возрастает при 600° С до  $\approx 16$  мкмоль/м<sup>2</sup>. Линейность зависимости (2) для скорости хемосорбции несколько искажена, но видно, что величина  $w_0$  снижается примерно к той же точке абсциссы  $c_x$ . Вычисленные с учетом изменения  $c_x$  по зависимости  $B(T)$  энергии активации равны  $E_{\text{CO}}=76 \pm 18$  и  $E_{\text{CO}_2}=54 \pm 14$  кДж/моль. После разрушения в ходе реакций большей части активных центров (снижения величины  $w$  примерно на порядок) наблюдается отклонение от зависимостей (1), (2) в сторону замедления спада  $w$  с ростом  $\Sigma q/S$ .

Таким образом, общая концентрация активных центров поверхности алмаза зависит от температуры, причем как при подъеме  $T$  для поверх-

Нестационарные эффекты при взаимодействии графита с N<sub>2</sub>O (уравнение (3))

Ре- жим	T, °C	q/S, мкмоль/м <sup>2</sup>		$\overline{\Sigma q_C/S}$ , мкмоль/м <sup>2</sup>	$\varepsilon_i$ , м <sup>2</sup> /мкмоль			-ln a <sub>i</sub> , мкмоль/г·с		
		с	о		о	СО	СО <sub>2</sub>	о	СО	СО <sub>2</sub>
1)	400	0,026-0,031	0,22-0,45	0,047-0,28	3,3	-	0,8	2,03	-	4,82
	600	2,1-2,7	1,1-2,9	4,0-20	0,022	0,034	0,007	0,96	2,10	0,62
2)	600	0,43-1,3	1,8-2,7	1,7-5,8	0,060	0,282	0,167	0,53	3,86	1,36

ности, заполненной оксигруппами, вследствие термодесорбционного освобождения активных центров, так и при снижении *T* для обезгаженной поверхности, вероятно из-за смещения равновесия между активными центрами и их нереакционноспособной формой в сторону последних (возможно замыкание разорванных при термодесорбции связей).

При взаимодействии графита с N<sub>2</sub>O нестационарность проявляется слабее. Хемосорбция на обезгаженной поверхности в отсутствие выгорания (режим 2, 300-500°С) идет стационарно - величина *w*<sub>0</sub> постоянна, т. е. после термодесорбции полностью восстанавливаются адсорбированные кислород центры. При выгорании скорости реакций уменьшаются с ростом суммарного выгорания экспоненциально (см. таблицу)

$$w_i = a_i \exp(-\varepsilon_i \overline{\Sigma q_C/S}), \quad (3)$$

где *i*=O, СО, СО<sub>2</sub>. Первый импульс обычно выпадает из зависимости (3). При окислении графита в O<sub>2</sub> до СО, СО<sub>2</sub> нестационарность также описывается уравнением (3): при 600°С в режиме 1) в диапазоне выгорания 40 ≤  $\Sigma q_C/S$  ≤ 200 мкмоль/м<sup>2</sup> исходного графита  $\varepsilon_{CO} = 0,0122$ ,  $\varepsilon_{CO_2} = 0,0065$  м<sup>2</sup>/мкмоль. Согласно (3), либо поверхность качественно изменяется, так что энергия активации реакций растет линейно суммарному выгоранию  $E = E_0 + \varepsilon RT \Sigma q_C/S$  (на 1-8 кДж/моль для приведенных в таблице случаев) при постоянной концентрации активных центров *c*, либо доля разрушенных центров от имеющихся пропорциональна выгоранию  $\Delta c/c = \varepsilon q_C/S$  (получено дифференцированием (3) по  $\Sigma q_C/S$  снижение *c* в 1,1-3 раза для табличных данных) при постоянной энергии *E*.

По данным [4], термодесорбция в вакууме при *T* > 450°С кислородных групп с алмаза приводит к аморфизации поверхностного слоя, которая наблюдается по снижению интенсивности рефлексов дифракции медленных электронов, соответствующих объемной структуре алмаза (на исходных образцах, обработанных HNO<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 20°С и покрытых оксигруппами, структуре поверхностного слоя была близка к объемной). При нагреве в ультравысоком вакууме до 1000-1300°С происходит реконструкция поверхностей (111) и (100) монокристаллов алмазов, регистрируемая по появлению дифракционных максимумов медленных электронов дробного порядка 1/2, сравнимых по интенсивности и обычными рефлексами, т. е. удвоение размера элементарных ячеек поверхностного слоя (допускается образование сопряженных связей в верхнем слое атомов углерода) [5, 6]. Графитация поверхности алмаза, т. е. образование новой фазы углеграфитовой структуры, наблюдаемой методами оптической или электронной спектроскопии, протекает в присутствии O<sub>2</sub> при *T* > 600°С [7, 8].

По нашим данным, различие в структуре объемных фаз графита и алмаза несущественно в квазистационарной кинетике импульсной реакции C+N<sub>2</sub>O (т. е. наблюдаются общие спектр значений энергий активации и предэкспонент, порядок реакций). Различие между графитом (*sp*<sup>2</sup>л-гибри-

дизованные атомы, полупроводник) и алмазом ( $sp^3$ -гибридизованные атомы, диэлектрик, метастабильная модификация) проявляется в спектрах термодесорбции [2] и в нестационарных эффектах хемосорбции и окислительной деструкции (слабая и сильная нестационарность, экспоненциальная и линейная зависимость скорости реакций от степени превращения твердой фазы). Поэтому представляется обоснованной следующая гипотеза.

В состоянии, когда поверхностный слой стабилизирован функциональными группами, он имеет структуру, близкую к структуре объема графита и алмаза соответственно (отсюда различия в спектрах термодесорбции). После удаления (путем термодесорбции или выгорания) покрова групп с поверхности краевые атомы графита и алмаза переходят в состояние, отличное от состояния атомов объемных фаз (аналогичное, в аспекте насыщенности связей, состоянию свободных атомов С), и поэтому должны проявлять близкие свойства. Отсюда схожесть квазистационарной кинетики графита и алмаза, поскольку эти граничные атомы являются, очевидно, незанятыми активными центрами, промежуточными продуктами хемосорбции и газификации. (Для графита обоснованы исследованиями ЭПР атомарно-чистой поверхности, полученной дроблением, структуры поверхностных радикалов, а также атомов с неподеленной парой электронов в  $s^2p^2$ -синглетном состоянии [9], которые можно принять в качестве модели активных центров, образующихся при термодесорбции и газификации.) Сильная нестационарность кинетики хемосорбции и газификации алмаза указывает на нестабильность реакционной поверхности, релаксирующей в направлении аморфизации, перестройки или, в предельном случае, графитации поверхностного слоя (протекание последнего процесса маловероятно в условиях, при которых проводились наши эксперименты).

#### Список литературы

1. Розовский А. Я. Гетерогенные химические реакции (Кинетика и макрокинетика). М.: Наука, 1980. С. 270.
2. Абызов А. М., Смирнов Е. П. // Кинетика и катализ. 1989. Т. 39. № 4. С. 906.
3. Рогинский С. З., Яновский М. И., Берман А. Д. Основы применения хроматографии в катализе. М.: Наука, 1972. С. 193.
4. Marsh J. B., Farrsworth H. E. // Surface Sci. 1964. V. 1. № 1. P. 3.
5. Lander J. J., Morrison J. // Ibid. 1966. V. 4. № 3. P. 241.
6. Lurie P. G., Wilson J. M. // Ibid. 1977. V. 65. № 2. P. 453.
7. Evans T., Phaal C. // Proc. 5-th Carbon Conf, 1962. V. 1. P. 147.
8. Sappok R., Boehm H. P. // Carbon. 1968. V. 6. № 5. P. 573.
9. Киселев В. Ф., Крылов О. В. Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков. М.: Наука, 1978. С. 90, 144.

Ленинградский технологический институт  
им. Ленсовета

Поступила в редакцию  
2.X.1989

УДК 542.92 : 541.127 : 547.022 : 547.537

© 1990 г.

*Коробков В. Ю., Калечиц И. В.***КИНЕТИКА ТЕРМОЛИЗА  
пара-ЗАМЕЩЕННЫХ 1,2-ДИАРИЛЭТАНОВ.****ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА ИЗМЕНЕНИЕ ПРОЧНОСТИ  
СН<sub>2</sub>—СН<sub>2</sub>-СВЯЗИ**

Изучена кинетика термолиза моно- и ди-пара-замещенных 1,2-диарилэтанов в условиях, моделирующих процесс ожигения угля (в растворе тетралина в среде водорода под давлением 8,5 МПа при 410 и 440° С). Установлено, что влияние заместителей (*n*-СН<sub>3</sub>, *n*-ОН) на скорость реакции описывается уравнением Гаммета с величиной реакционной константы  $\rho$ , равной  $-0,75$  ( $r=0,996$ ) и  $-0,72$  ( $r=0,993$ ) для 410 и 440° С соответственно. Корреляционная зависимость использована для расчета уточненных констант скорости и энергий активаций. Установлено, что изменение энергии активации относительно значений для незамещенного соединения характеризует изменение энергий диссоциации разрываемых связей в условиях, исключающих полярные эффекты. Показано, что изменение прочности  $\beta$ -С—С-связи в диарилэтанах под влиянием электронодонорных заместителей аналогично таковому в рядах замещенных толуолов и этилбензолов. С использованием уточненных кинетических данных вычислены более достоверные значения теплот образования замещенных бензильных радикалов.

В связи с разработкой процессов получения синтетических жидких топлив из угля в последние годы значительно возрос интерес к исследованию термолиза различных соединений, моделирующих структуру угля [1]. Ранее нами изучены кинетика и механизм термолиза соединений типов X—Ar—СН<sub>2</sub>—О—Ar'—Y, X—Ar—О—Ar'—Y и Ar—СН<sub>2</sub>—СН<sub>2</sub>—Ar' и установлены основные закономерности между строением и реакционной способностью этих веществ в зависимости от строения арилов Ar и Ar' и заместителей X и Y в них [2—6]. Настоящая работа по изучению влияния заместителей на скорость термолиза диарилэтанов является продолжением этих исследований.

Как известно, заместители в пределах реакционных серий могут влиять на скорость реакций в соответствии с изменением прочности связей [7—9]. Однако во многих радикальных реакциях, например в реакциях отрыва H-атома от замещенных толуолов (или фенолов) свободными радикалами, наряду с термодинамическими полярные эффекты могут оказывать существенное влияние на энергию переходного состояния, а следовательно, и на скорость реакций. Поэтому до настоящего времени ведутся дискуссии об относительной важности термодинамических и полярных эффектов в реакциях H-отрыва и корректности соответствующих соотношений между кинетическими и термодинамическими параметрами реакций [10—13], а также использования принципа линейности свободных энергий для реакций с участием свободных радикалов [13—17].

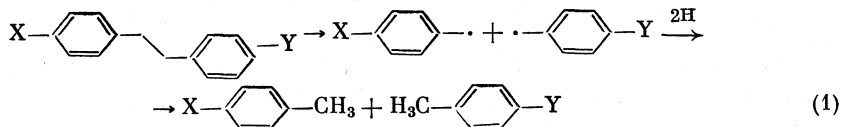
Нами исследован термолиз моно- и ди-пара-замещенных 1,2-диарилэтанов общей формулой X—С<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—СН<sub>2</sub>—СН<sub>2</sub>—С<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—Y, где X=H, Y=*n*-

CH<sub>3</sub>; X=H, Y=*n*-OH; X=*n*-CH<sub>3</sub>; Y=*n*-CH<sub>3</sub>, X=*n*-OH, Y=*n*-OH. Обзор данных по кинетике термоллиза начального члена ряда 1,2-диарилэтано — дибензила (X=Y=H) — приведен в [18, 19]. В [19] нами показано, что кинетические параметры термоллиза дибензила в условиях процесса ожигения угля, при 400–463° С, давления 8,5 МПа в среде тетралина (донора водорода) и водорода аналогичны газофазному процессу. Скорость термоллиза описывается уравнением первого порядка, энергия активации составляет 257,4 кДж/моль, предэкспоненциальный множитель — 10<sup>15,0</sup> с<sup>-1</sup>. Энергия активации E<sub>a</sub> при указанном значении предэкспоненциального множителя соответствует величине энергии диссоциации связи CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>, т. е. процесс термоллиза лимитируется стадией гомоллиза этой связи.

Таким образом, измерение скорости гомоллиза диарилэтано позволяет напрямую определить влияние заместителей на изменение прочности связей в диарилэтано в отсутствие полярных эффектов. Поскольку влияние заместителей на прочность CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>-связи в диарилэтано, CH<sub>2</sub>—CH<sub>3</sub>-связей в этилбензолах и CH<sub>2</sub>—H-связей в замещенных толуолах должны быть аналогичны, мы сравнили изменения в прочности связей, определенные в настоящей работе с определенными для указанных соединений в отсутствие полярных эффектов, что послужило основанием для расчета теплот образования замещенных бензильных радикалов.

Эксперименты были проведены при 410 и 440° С по методике, аналогичной используемой при изучении кинетики термоллиза дибензила [19] (стальной автоклав емкостью 250 мл с устройствами для ввода реагентов и отбора проб, под давлением водорода, в избытке тетралина; рабочее давление 8,5 МПа, массовое отношение тетралин : субстрат ≥ 10 : 1). В качестве внутреннего стандарта, добавляемого в смеси с тетралином и субстратом непосредственно в реактор, использовали дифенил. Чистота исходных веществ, включая тетралин, по данным ГЖХ и ПМР-спектроскопии, составляла не менее 98%. Для каждого из соединений при данной температуре константы скорости измеряли как минимум, в двух параллельных экспериментах. Кроме того, применяли также метод конкурирующих реакций для пар: дибензил — 1-фенил-2-(*n*-толил)этан и дибензил — 1-фенил-2-(*n*-оксифенил)этан. Концентрации субстрата в тетралине в области отношений (масс. %) 1—10÷100 не влияли на скорость термоллиза 1,2-диарилэтано. Изменение концентраций веществ определяли методом ГЖХ с использованием капиллярных колонок, а идентификацию продуктов — методом ГЖХ с использованием эталонных соединений. Константы скорости термоллиза 1,2-диарилэтано рассчитывали по уравнению для псевдомолекулярных реакций.

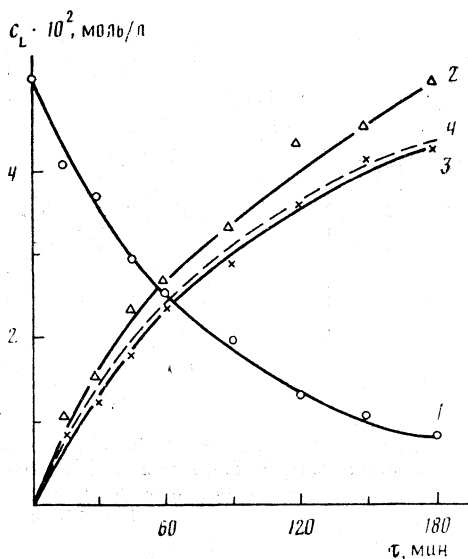
Продуктами реакций термоллиза диарилэтано в результате гомоллиза β-C—C-связи с образованием двух радикалов бензильного типа и последующей их стабилизации являются соответствующие гомологи толуола.



В случае термоллиза несимметричных 1,2-диарилэтано — 1-фенил-2-(*n*-толил)этано и 1-фенил-2-(*n*-оксифенил)этано, количество образующегося толуола несколько выше теоретического, если считать на прореагировавший диарилэтан (что имело место и при термоллизе дибензила [19] и несимметричных диарилэтано типа C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—Ar [20]). На рис. 1 в качестве примера показаны кинетические кривые термоллиза 1-фенил-2-



Рис. 1. Кинетические кривые превращения 1-фенил-2-(*n*-толил)этана (1) и образования толуола (2) и *n*-ксилола (3) при 440° С; 4 — теоретическая кривая образования толуола и *n*-ксилола



(*n*-толил)этана. «Избыточный» толуол образуется из тетралина и продуктов его превращений. Кроме толуола, из тетралина в данных условиях при термоллизе всех изученных гомологов дибензила в небольших количествах образуются также бензол, индан, инден и др., а основными продуктами превращений тетралина являются 1-метилиндан, нафталин и *n*-бутилбензол. Соотношение между этими продуктами близко к таковому при термоллизе 1,2-дифенилэтана в тетралине.

Наблюдаемые константы скорости термоллиза изученных 1,2-диарилэтано-в приведены в табл. 1. Здесь же приведены и величины  $\sigma$ -констант заместителей [21—22]. Как видно из этих данных, электронодонорные заместители увеличивают скорость реакции, причем логарифмы констант скорости термоллиза *para*-замещенных 1,2-диарилэтано-в коррелируют с величинами  $\sigma$ -констант заместителей; в случае введения заместителей в оба кольца диарилэтана влияние заместителей на скорость реакции аддитивно (рис. 2). Величина реакционной константы  $\rho$  в уравнении Гаммета  $\lg(k/k_0) = \rho(\sigma_X + \sigma_Y)$  составляет  $-0,75$  при 410 и  $-0,72$  при 440° С. Коэффициенты корреляции составляют 0,996 и 0,993 соответственно. Срав-

Таблица 1

Наблюдаемые константы скорости термоллиза 1,2-диарилэтано-в общей формулы  $X-C_6H_4-CH_2-CH_2-C_6H_4-Y$

№ п/п	X	Y	$\sigma_X + \sigma_Y$	$k_{набл} \cdot 10^3, \text{ мин}^{-1}$	
				410° С	440° С
1	H	H	0	1,26 *	8,48 *
2	H	<i>n</i> -CH <sub>3</sub>	-0,17	1,7±0,2	11±2
3	<i>n</i> -CH <sub>3</sub>	<i>n</i> -CH <sub>3</sub>	-0,34	2,4±0,2	15±2
4	H	<i>n</i> -OH	-0,37	2,3±0,3	17±2
5	<i>n</i> -OH	<i>n</i> -OH	-0,74	4,2±0,3	27±3

\* Рассчитаны по уравнению Аррениуса из данных [19].

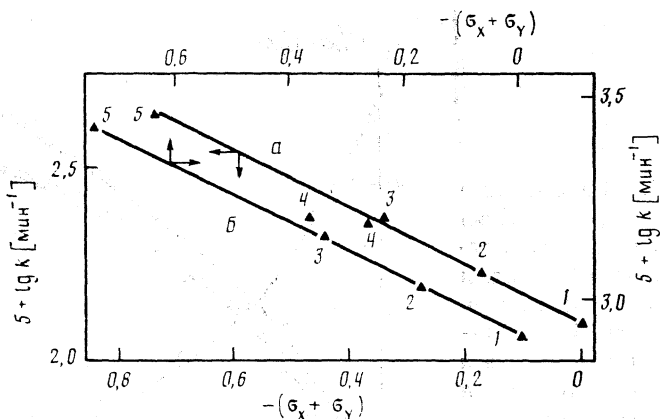


Рис. 2. Зависимости  $\lg k = f(\sigma_X + \sigma_Y)$  термоллиза 1,2-диарилэтанов общей формулы  $XC_6H_4CH_2CH_2C_6H_4Y$  при 410° (а) и 440° С (б) (нумерация соответствует номерам соединений в табл. 2)

нение абсолютных значений  $\rho$  для термоллиза 1,2-диарилэтанов при 410 и 440° С показывает, что для данной реакционной серии между значением  $\rho$  и температурой (в градусах Кельвина) имеет место обратно пропорциональная зависимость. Это указывает на то, что в данной реакционной серии нет компенсационного эффекта и она относится к изоэнтропийным сериям [22, 23]. Таким образом, реакционная способность соединений в ряду замещенных дибензила определяется изменением энергии активации (энергии диссоциации  $\beta$ -С-С-связи) при постоянном значении предэкспоненциального множителя ( $\lg A [c^{-1}] = 15,0$ ), поскольку, как известно [24, 23], между  $\Delta H^\ddagger$  и  $E_a$  и  $\Delta S^\ddagger$  и  $\lg A$  существуют простые линейные зависимости.

Найденная корреляционная зависимость может быть использована для уточнения и вычисления кинетических параметров. В самом деле, в табл. 1 относительная ошибка определения констант скорости составляет 7–13%, а для вычисления  $E_a$  пришлось бы воспользоваться для каждого соединения лишь двумя точками. Корреляция, усредняя ошибки, дает более достоверные величины.

Уточненные значения констант скорости термоллиза изученных соединений с учетом данных по кинетике термоллиза дибензила ( $k_0$ ) [19] можно рассчитать по формулам

$$\lg k_{410} = \rho_{410} \sigma + \lg k_0 = -0,75\sigma + \lg 1,26 \cdot 10^{-3} \quad (2)$$

$$\lg k_{440} = \rho_{440} \sigma + \lg k_0 = -0,72\sigma + \lg 8,48 \cdot 10^{-3} \quad (3)$$

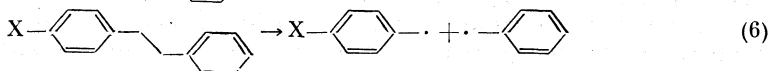
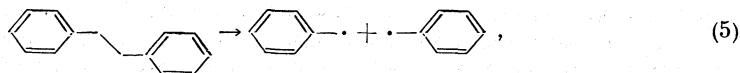
Полученные результаты приведены в табл. 2. Из представленных в табл. 2 данных можно получить разности энергий активации относительно дибензила, т. е.  $\Delta E_a = E_a$  (замещенный дибензил)  $- E_a$  (дибензил), которые позволяют определить энтальпии диссоциации распада С-С-связи замещенных дибензила относительно незамещенного соединения [19], а также энтальпии образования  $\Delta_f H^\circ$  (298 К) замещенных бензильных радикалов относительно бензильного. Поскольку

$$D(R-R') = \Delta H_{R^\circ} = \sum \Delta_f H^\circ (\text{продукты}) - \sum \Delta_f H^\circ (\text{реактанты}), \quad (4)$$

Рассчитанные из корреляционных зависимостей значения констант скорости, энергии активации термоллиза и энтальпии диссоциации  $\beta$ -C—C-связи для 1,2-диарилэтанов (для всех соединений  $\ln A [c^{-1}] = 15,0$ )

№ п. п.	Соединение	$k \cdot 10^3, \text{ мин}^{-1}$		$E_a$	$\Delta H$
		410° C	440° C	кДж/моль	
1	1,2-дифенилэтан	1,260	8,480	257,3	258,6
2	1-фенил-2-( <i>n</i> -толил)этан	1,690	11,24	255,8	257,1
3	1,2-ди-( <i>n</i> -толил)этан	2,267	14,90	254,2	255,5
4	1-фенил-2-( <i>n</i> -оксифенил)этан	2,387	15,66	254,0	255,3
5	1,2-ди-( <i>n</i> -оксифенил)этан	4,522	28,92	250,5	251,8

беря для простоты лишь монозамещенные гомологи дибензила (так как влияние заместителей аддитивно, расчет и для дизамещенных диарилэтанов приведет к тому же результату), разность энтальпий диссоциации по реакциям



можно определить по уравнению

$$\begin{aligned} \Delta D &= \Delta_f H^\circ (\text{замещенный бензил}) - \Delta_f H^\circ \\ (\text{бензил} - \Delta_f H^\circ (\text{замещенный дибензил}) + \Delta_f H^\circ (\text{дибензил}) &= \Delta (\Delta_f H^\circ) \\ (\dot{\text{R}}) - \Delta (\Delta_f H^\circ) (\text{R—R}') &= \Delta E_a. \end{aligned} \quad (7)$$

Детальный обзор работ по кинетике термоллиза дибензила и связи термохимических и кинетических параметров, в частности, по оценке величины энергии диссоциации связи в дибензиле, проведен в [18, 19]. Применительно к целям наших расчетов здесь отметим следующее.

Приведенные выше кинетические параметры термоллиза дибензила, определенные нами ранее [19], хорошо согласуются с кинетическими параметрами для газофазного процесса, определенными в работах [25, 26]. Их усреднение для области температур с центром при 415° C дает аррениусовскую зависимость  $k, c^{-1} = 10^{15,05} \exp(-61400/RT)$  [18]. Экспериментальное значение  $E_a$  и оценка  $\Delta C_p^\circ$  реакции (5) по [27], сделанная в [18], с учетом «универсального» соотношения между аррениусовской энергией активации и энтальпией диссоциации связи [7]

$$D = \Delta H_{298}^\circ = E_a - \langle C_p^\circ \rangle_{298}^T (T - 298) + 1/2 RT \quad (8)$$

дает величину энтальпии диссоциации  $\beta$ -C—C-связи в дибензиле  $\Delta H_{298}^\circ = 258,6$  кДж/моль. Энтальпии образования бензильного радикала (200,8 кДж/моль [7, 28—30]) и дибензила (см. ниже) также приводят к тому же значению. Наконец, теплота образования бензильного радикала, приведенная выше, хорошо согласуется с величиной энергии резонансной стабилизации, рассчитанной квантово-химическим путем [31]. Сопоставление кинетических параметров по гомоллизу C—C-связей в этане [32] и ди-

бензиле [19] приводит к энергии резонансной стабилизации бензильного радикала, хорошо корреспондирующей с рассчитанной с помощью метода МО.

Энтальпии диссоциации  $\beta$ -C—C-связи замещенных 1,2-диарилэтаноов относительно величины 258,6 кДж/моль для дибензила представлены в табл. 2.

Изменения прочности  $\beta$ -CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>-связи ( $\Delta D$ ) при вводе заместителей в ряду диарилэтаноов должны быть аналогичны соответствующим величинам для  $\beta$ -CH<sub>2</sub>—CH<sub>3</sub>-связей в этилбензолах и CH<sub>2</sub>—H-связей в толуолах. Разность значений  $\Delta D$ , например, каждой из  $\beta$ -C—C-связей относительно CH<sub>2</sub>—H-связей равна энтальпии «диспропорционирования» заместителя X:

$$\Delta D(\text{XPhCH}_2\text{—R}) - \Delta D(\text{XPhCH}_2\text{—H}) = \Delta H(\text{PhCH}_3 + \text{XPhCH—R} = \text{XPhCH}_3 + \text{PhCH}_2\text{R}), \quad (9)$$

где R=CH<sub>3</sub> или CH<sub>2</sub>Ph. Поскольку энтальпия этой реакции, даже при значительных различиях в заместителях (например, OH и H) должна быть мала [33], мы допускаем незначительную ошибку, когда считаем одинаковыми различия в прочностях указанных выше связей при вводе одних и тех же заместителей в молекулы толуола, этилбензола или дибензила.

Определенные из корреляционных зависимостей в настоящей работе изменения в прочностях  $\beta$ -C—C-связи в диарилэтаноах под действием электрондонорных заместителей действительно находятся в соответствии с прочностями соответствующих связей в толуолах и этилбензолах. Так, из данных, полученных путем измерения скоростей пиролиза замещенных этилбензолов [33, 34] при введении в этилбензол *n*-CH<sub>3</sub>-заместителя прочность  $\beta$ -C—C-связи понижается на 1,7 кДж/моль, а *n*-OH-заместителя — на 4,6 кДж/моль. Результаты исследований по влиянию метильных заместителей на прочность бензильных CH<sub>2</sub>—H-связей в толуоле и ксилолах, полученные из термодинамических циклов ионов в газовой фазе [35], в пределах  $\pm 0,8$  кДж/моль находятся в соответствии с изменением прочности CH<sub>2</sub>—CH<sub>3</sub>-связей, полученным из кинетических данных.

Предсказанное из полученной корреляционной зависимости в соответствии с уравнением

$$\Delta D = \delta_x \Delta G^\ddagger = 2,303RT\rho\Delta\sigma \quad (10)$$

изменение прочности CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>-связи при вводе *n*-NH<sub>2</sub>-заместителя в дибензил дает величину  $\Delta D = -6,5$  кДж/моль. Экспериментальное значение  $\Delta D$  для CH<sub>2</sub>—CH<sub>3</sub>-связи при замещении H на *n*-NH<sub>2</sub>-группу в этилбензоле по данным [33] составляет  $-7,1$  кДж/моль. Для *m*-CH<sub>3</sub>-заместителя предсказанное значение  $\Delta D$  для связи CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub> в диарилэтаноах составляет  $-0,7$  кДж/моль, а экспериментальное для  $\beta$ -C—C- и C—H-связей в толуолах и этилбензолах, по данным различных работ, по оценкам, приведенным в [33], лежит в пределах  $0 \div -1,6$  кДж/моль. Соответствующие величины для *m*-NH<sub>2</sub>-заместителя составляют  $-1,6$  (расчетное для диарилэтаноов) и  $-1,3$  кДж/моль (экспериментальное для этилбензолов).

Сравнение влияния заместителей на различия в скоростях гомолиза и изменения прочности связей в рядах углеводородов XPhCH<sub>2</sub>—R с соответствующими кислородсодержащими соединениями XPhO—R (где R=H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Ph) показывает, что эти эффекты значительно выше в последнем случае [2, 3, 36—40]. Так, влияние *мета*- и *пара*-заместителей на скорость гомолиза O—CH<sub>2</sub>-связи описывается уравнением Гаммета с величиной реакционной константы  $\rho$  при 325° C, равной  $-2,75$  [2], что соответствует

—2,31 для 440° С. В ряду же диарилэтанов для данной температуры  $\rho = -0,72$ . Изменение свободной энергии при термоллизе бензилфениловых эфиров при замещении Н на *n*-СН<sub>3</sub>- или *n*-ОН-группу находится в соответствии с изменением в  $\Delta D$  для О—СН<sub>3</sub>-связи соответствующих анизолов, которое по данным [39—40] составляет —7,5 кДж/моль для *n*-СН<sub>3</sub> и —10,5 кДж/моль — для *n*-ОН-заместителя. Значение  $\Delta D$  для СН<sub>2</sub>—СН<sub>3</sub>-связи в этилбензолах для данных заместителей, как указывалось выше, составляет —1,7 и —4,6 кДж/моль соответственно [33, 34]. Большое различие в изменении  $\Delta D$  кислородсодержащих соединений обусловлено их более высокой стабилизацией заместителями по сравнению с углеводородами.

Полученные в результате корреляционного анализа значения  $\Delta E_a$  в ряду диарилэтанов могут быть использованы, как уже отмечалось, для определения  $\Delta_f H^\circ$  (298 К) замещенных бензильных радикалов



относительно величины 200,8 кДж/моль для бензильного радикала [7, 28, 30]. При данном расчете постулируется [34], что разность теплоемкостей замещенного бензильного радикала и бензильного радикала та же, что и для дибензила и соответствующего замещенного дибензила, т. е. для реакций (5) и (6) имеем  $\Delta C_{p,T}^\circ(5) = \Delta C_{p,T}^\circ(6)$ . Тогда разность энтальпий образования при 298 К замещенных бензильных радикалов (I), (II) и бензильного радикала может быть определена по уравнению

$$\begin{aligned} \Delta(\Delta_f H^\circ)(R') &= \Delta_f H^\circ(\text{замещенный бензил}) - \Delta_f H^\circ(\text{бензил}) = \\ &= \Delta E_a + \Delta_f H^\circ(\text{замещенный дибензил}) - \Delta_f H^\circ(\text{дибензил}) = \\ &= \Delta E_a + \Delta(\Delta_f H^\circ)(RR'). \end{aligned} \quad (11)$$

Так как величины  $\Delta_f H^\circ$  для замещенных дибензила (в отличие от незамененного дибензила не приведены в литературе, для вычисления  $\Delta(\Delta_f H^\circ)(R')$  по уравнению (11) разность теплот образования замещенного дибензила и дибензила можно брать такой же, как и разность теплот образования соответствующего замещенного толуола и толуола, т. е.

$$\begin{aligned} \Delta(\Delta_f H^\circ)(RR') &= \Delta_f H^\circ(\text{замещенный дибензил}) - \Delta_f H^\circ(\text{дибензил}) = \\ &= \Delta(\Delta_f H^\circ)(RH) = \Delta_f H^\circ(\text{замещенный толуол}) - \Delta_f H^\circ(\text{толуол}). \end{aligned} \quad (12)$$

Основанием тому служат как проведенный выше термодинамический анализ по влиянию заместителей на прочность β-С—С- и С—Н-связей, так и данные табл. 3, из которых видно, что разности значений для толуола и его гомологов практически совпадают с полученными для бензила и его гомологов. (Приведенные в табл. 3 значения  $\Delta_f H^\circ$  для дибензила и трех его монометилзамещенных рассчитаны по Бенсону [27] с учетом последних уточненных данных для групповых составляющих [41].)

Сравнение значения  $\Delta_f H^\circ$ , рассчитанного указанным выше методом, с экспериментальным для дибензила показывает практическое совпадение величин. Так, величина  $\Delta_f H^\circ$  (г), полученная как сумма  $\Delta_f H^\circ$  (тв) [42] и энтальпии сублимации, определенной в работе [43], составляет 142,9 кДж/моль; рассчитанное значение  $\Delta_f H^\circ$  (г) для дибензила (см. табл. 3) равно 142,7 кДж/моль.

Сравнение значений разницы в энтальпии образования (газовая фаза) толуола, его метилзамещенных, дибензила и его монометилзамещенных гомологов при 298 К (кДж/моль)

РН	$\Delta_f H^\circ$ [42]	RR'	$\Delta_f H^\circ$
Толуол	50,17±0,42	Дибензил	142,70
1,2-Диметилбензол	19,1±1,1	о-Метилбензил	111,53
1,3-Диметилбензол	17,32±0,75	м-Метилдибензил	109,64
1,4-Диметилбензол	18,0±1,0	п-Метилдибензил	110,27

Примечание. Расчет  $\Delta_f H^\circ$  для дибензила и его производных — по групповым составляющим [41].

Таблица 4

Энтальпии образования углеводородов и бензильных радикалов при 298 К (кДж/моль)

РН	$\Delta_f H^\circ$ [42]	R·	$\Delta_f H^\circ$
Толуол	50,2	Бензил	200,8 [7,28–30]
п-Ксилол	18,0	п-Метилбензол (I)	167,1
п-Крезол	-125,4	п-Оксибензил (II)	21,8

Расчитанные энтальпии образования *n*-метилбензильного (I) и *n*-окси-фенилбензильного (II) радикалов представлены в табл. 4. Данные по энтальпии образования для *n*-оксибензильного (II) радикала в литературе отсутствуют. Значение  $\Delta_f H^\circ$  для *n*-метилбензильного радикала (I), полученное в настоящей работе, (167,1 кДж/моль) практически совпадает с приведенным в [34]. Относительно величины 196,6 кДж/моль, взятой для бензильного радикала, авторами [34] для (I) получено значение  $\Delta_f H^\circ = 162,7$  кДж/моль. Относительно же величины  $\Delta_f H^\circ$  (PhCH<sub>2</sub>) = 200,8 кДж/моль, принятой нами и обоснованной выше, значение  $\Delta_f H^\circ$  для радикала (I), в соответствии с экспериментальными данными [34], составит 166,9 кДж/моль.

#### Список литературы

1. Chemistry of Coal Conversion./Ed. by R. H. Shlosberg. N. Y.: Plenum Press. 1985. 336 p.
2. Коробков В. Ю., Быков В. И., Григорьева Е. Н., Калечиц И. В. // Кинетика и катализ. 1987. Т. 28. № 4. С. 1014.
3. Коробков В. Ю., Григорьева Е. Н., Быков В. И., Калечиц И. В. // Fuel. 1988. V. 67. P. 663.
4. Коробков В. Ю., Григорьева Е. Н., Быков В. И., Калечиц И. В. // J. Anal. and Appl. Pyrolysis. 1989. V. 16. P. 57.
5. Коробков В. Ю., Калечиц И. В. // Fuel Proc. Techn. 1989. V. 22. P. 1.
6. Коробков В. Ю., Быков В. И., Абоимова Е. К., Калечиц И. В. // Кинетика и катализ. 1989. Т. 30. № 1. С. 223.
7. McMillen D. F., Golden D. M. // Ann. Rev. Phys. Chem. 1982. V. 33. P. 493.
8. Benson S. W. // J. Chem. Educ. 1965. V. 42. P. 502.
9. Substituent Effects in Free Radical Chemistry/Ed. by H. G. Viehe et al. Dordrecht: Reidel, 1986. P. 199–219.
10. Burton G. W., Ingold K. U. // Acc. Chem. Res. 1986. V. 19. P. 194.
11. Zavitsas A. A., Fogel G., Halwagi K. E., Legotte P. A. D. // J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 2885.

12. Free Radicals./Ed. by J. K. Kochi. N. Y.: Wiley, 1973. V. 2.
13. *Dust J. M., Arnold D. R.* // J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 1221.
14. *Nicholas A. M. P., Arnold D. R.* // Can. J. Chem. 1986. V. 64. P. 270.
15. *Agirbas H., Jackson R. A.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1981. P. 112.
16. *Bordwell F. G., Bansch M. J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 1979.
17. *Creary X., Mohammadi M. E. M., McDonald S.* // J. Org. Chem. 1987. V. 52. P. 3254.
18. *Buchanon A. C., Dunstan T. D. J., Douglas E. S., Poutsma M. L.* // J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 7703.
19. *Коробков В. Ю., Григорьева Е. Н., Быков В. И., Калечиц И. В.* // ХТТ. 1989. № 3. С. 45.
20. *Коробков В. Ю., Абдимова Е. К., Быков В. И., Калечиц И. В.* // Там же. 1989. № 4. С. 9.
21. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976. С. 167.
22. *Джонсон К.* Уравнение Гаммета. М.: Мир, 1977. 240 с.
23. *Жданов Ю. А., Минкин В. И.* Корреляционный анализ в органической химии. Ростов-на-Дону: Изд-во Ростовского ун-та, 1966. 470 с.
24. *Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г.* Курс химической кинетики. М.: Высш. школа. 1962. С. 93.
25. *Stein S. E., Robaugh D. A., Alfieri A. D., Miller R. E.* // J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 6567.
26. *Sato Y., Yamakawa T., Ouichi R., Kameyama H.* // J. Japan. Petrol. Inst. 1978. V. 21. P. 110.
27. *Benson S. W.* Thermochemical Kinetics. 2nd ed. N. Y.: Wiley, 1976.
28. *Rossi M., Golden D. M.* // J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 1230.
29. *DeFrees D. J., McIver R. T., Hehre W. J.* // Ibid. 1980. V. 102. P. 3334.
30. *Moet-Ner M.* // Ibid. 1982. V. 104. P. 15.
31. *Sato Y.* // Fuel. 1979. V. 58. P. 318.
32. *Kerr J. A.* // Chem. Rev. 1966. P. 465.
33. *Suryan M. M., Stein S. E.* // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. P. 7632.
34. *Barton B. D., Stein S. E.* // Ibid. 1980. V. 84. P. 2141.
35. *Hayashibara K., Kruppa G. H., Beauchamp J. L.* // J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 5441.
36. *Mahoney L. R., DaRooge M. A.* // Ibid. 1975. V. 97. P. 4722.
37. *Denisov E. T., Khudyakov I. V.* // Chem. Rev. 1987. V. 87. P. 1313.
38. *Mulder P., Saastad O. W., Griller D.* // J. Amer. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 4090.
39. *Suryan M. M., Kafafi S. A., Stein S. E.* // Ibid. 1989. V. 111. P. 1423.
40. *Suryan M. M., Kafafi S. A., Stein S. E.* // Ibid. 1989. V. 111. P. 4594.
41. *Domalski E. S., Hearing E. D.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1988. V. 17. P. 1637.
42. *Cox J. D., Pilcher G.* Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds. L.; N. Y.: Acad. Press, 1970. 220 с.
43. *Osborn A. O., Scott D. W.* // J. Chem. Thermodyn. 1980. V. 12. P. 429.

Академия наук СССР  
Институт высоких температур  
Москва

Поступила в редакцию  
20.IV.1990

УДК 541.128:54.027:546.21

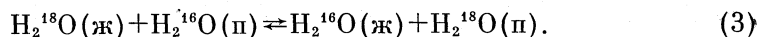
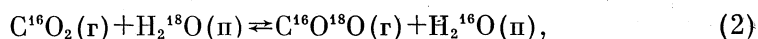
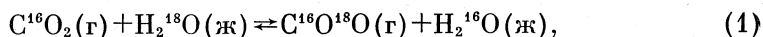
© 1991 г.

*Андреев Б. М., Глебова Е. Р.*

## КИНЕТИКА ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА КИСЛОРОДА МЕЖДУ ВОДОЙ И УГЛЕКИСЛЫМ ГАЗОМ В ПРИСУТСТВИИ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ И ЦЕОЛИТА

На циркуляционной установке при атмосферном давлении изучена кинетика изотопного обмена между водой и углекислым газом в присутствии активированного угля и цеолита. Показано, что указанные сорбенты увеличивают скорость изотопного обмена; активация угля в вакууме при 1100–1200 К значительно повышает его каталитическую активность. Получены данные об удовлетворительной стабильности каталитического действия не только при обмене с водяным паром, но и при контакте с жидкой фазой.

Наибольшим значением коэффициента разделения изотопов кислорода характеризуется система углекислый газ — вода. В данной системе протекают следующие реакции изотопного обмена:



При 293 К коэффициент разделения  $\alpha$  для реакции (1) равен 1,042 [1]. Однако в настоящее время система  $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$  не нашла применения вследствие малой скорости обмена. Таким образом, вопрос практического использования реакции (1) сводится к нахождению эффективного катализатора изотопного обмена.

Известны весьма эффективные гомогенные катализаторы (растворимые в воде), такие как амины,  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{TeO}_3$  и т. д. [2, 3]. Однако последние содержат изотопнообменивающийся кислород, что приводит к изотопному разбавлению, поскольку эти катализаторы вводятся в водный поток концентрирующей части разделительной установки. По этой причине на практике процесс с применением гомогенных катализаторов не реализован [4]. Более перспективным представляется использование гетерогенных катализаторов. В литературе имеются сведения о некаталитической активности активированных углей и цеолитов (в частности, цеолита СаА) в реакции (2) [5, 6]. Целью данной работы являлось испытание различных сорбентов в качестве катализаторов изотопного обмена, определение условий эффективной активации катализаторов, а также изучение стабильности их каталитического действия.

### Экспериментальная часть

Для исследования кинетики реакции (2) применяли циркуляционную установку, схема которой приведена на рис. 1. Обогащенную по  $^{18}\text{O}$  воду загружали в барботер (1), через который осуществлялась циркуляция газа с природным изотопным составом. Далее углекислый газ, насыщаемый парами воды, поступал в реактор с



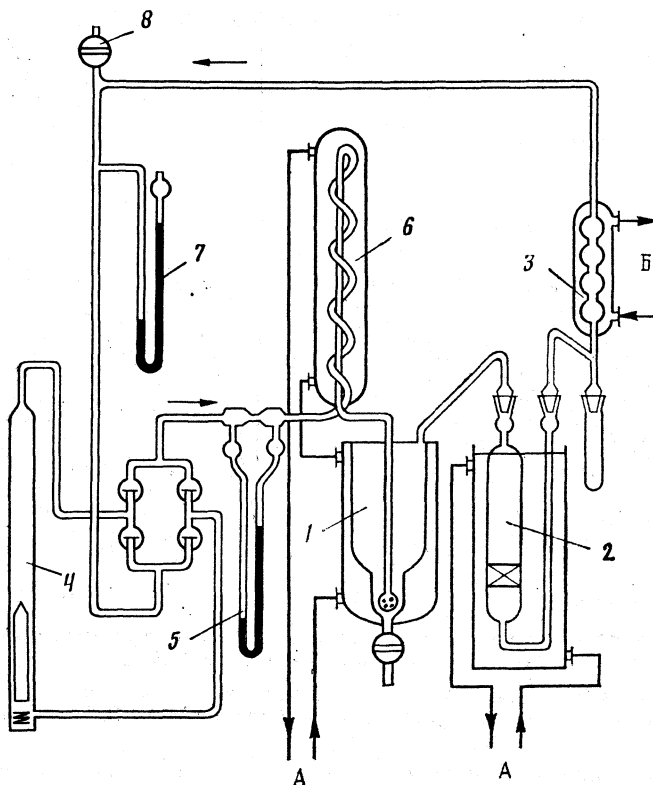


Рис. 1. Схема циркуляционной установки (А — вода из термостата, Б — охлаждающая вода)

навеской испытуемого образца катализатора (2). Выходящий из реактора газ проходил через холодильник (3), в котором освобождался от водяных паров. Далее газ поступал в циркуляционный насос (4) и через реометр (5) и змеевиковый подогреватель (6) возвращался в барботер. Давление в установке измерялось ртутным манометром (7). В установке предусмотрено раздельное термостатирование барботера и реактора. Мольное соотношение воды и углекислого газа 50 : 1 позволяло пренебречь изменением изотопного состава воды в ходе одного эксперимента, а также уносом паров воды из барботера. Пробы газа из цикла через определенные промежутки времени отбирались при помощи крана (8) в ампулы для анализа.

Кроме экспериментов по изучению кинетики реакции (2), проводили также опыты по изучению активности и стабильности катализаторов при контакте с жидкой фазой, т. е. изучали реакцию (1). В ампулы загружали навеску катализатора, обогащенную водой, а также напускали углекислый газ (соотношение фаз углекислого газа и воды 1 : 350). При перемешивании через определенное время отбирали пробы газа. Повторные эксперименты с тем же образцами проводили в течение месяца для изучения стабильности их действия. При проведении повторного опыта газ откачивали, и напускали новую порцию газа.

Определение изотопного состава углекислого газа проводили на масс-спектрометре МИ-1309 путем измерения ионных пиков с массами 44, 46 и 48. Относительная погрешность анализа составляла 1%.

В качестве катализаторов использовали цеолит СаА, а также активированные угли марок АГ-3 (промышленный образец) и СКС-503, разработанный в ИОНХ АН УССР и представляющий собой сферические гранулы диаметром до 1 мм. Такая форма гранул катализатора может обеспечить высокую пропускную способность при организации противоточного процесса в колонне. Перед началом эксперимента навеску катализатора вакуумировали до 13,3 Па при температуре опыта.

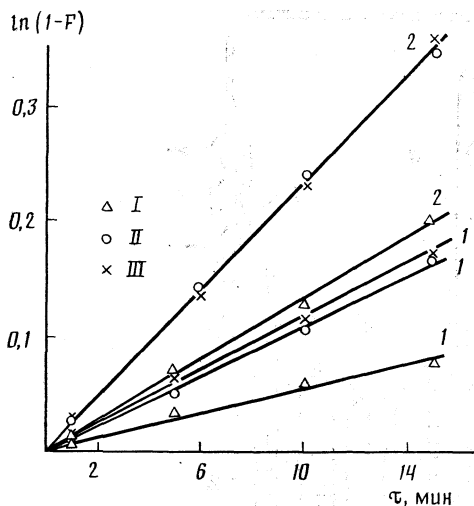


Рис. 2

Рис. 2. Кинетические зависимости для реакции (2) в присутствии CaA (I), SKC-503 (II), АГ-3 (III) при 298 (1) и 313 К (2)

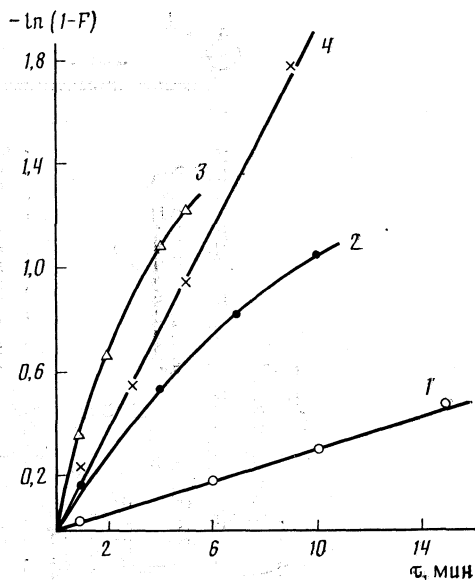


Рис. 3

Рис. 3. Кинетические зависимости для катализатора АГ-3 (активированного): 1 – 298, 2 – 313, 3 – 333 К, 4 – температура в барботере 313 К, в реакторе 333 К

Активацию цеолита проводили путем его вакуумирования при нагревании до 623 К. Активацию угля осуществляли при  $T=1100\div 1200$  К в течение двух часов при непрерывной откачке, а также при  $T=623$  К на воздухе. Указанные условия активации угля приводят к образованию на его поверхности так называемых поверхностных оксидов с основным и кислотным характером соответственно [6].

### Обсуждение результатов

На рис. 2 и в таблице представлены результаты эксперимента по изотопному обмену на циркуляционной установке с участием неактивированных образцов катализаторов. По зависимостям степени обмена  $F$  от времени  $\tau$  с использованием уравнения

$$-\ln(1-F) = k\tau \quad (4)$$

были рассчитаны значения опытных констант скорости реакции. Степень обмена  $F$  определяли по уравнению

$$1-F = \frac{y_\infty - y_\tau}{y_\infty - y_0}, \quad (5)$$

где  $y_0$ ,  $y_\tau$  и  $y_\infty$  – соответственно концентрации  $^{18}\text{O}$  в газе в начальный момент времени  $\tau$  и равновесная концентрация.

Для сравнения в таблице представлены результаты экспериментов в отсутствие катализаторов. Кроме того, рассчитывались значения наблюдаемой скорости реакции по уравнению [3]

$$-\ln(1-F) = R \frac{m}{2n} \left( \frac{1}{\alpha} + \lambda \right) \tau, \quad (6)$$

**Кинетические характеристики изотопного обмена между CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O**  
 (β – отношение к константе некаталитического обмена; I и II – гомогенный и гетерогенный обмен)

T, К	k · 10 <sup>2</sup> , мин <sup>-1</sup>	β	R · 10 <sup>2</sup> , моль/с · кг *	
			I	II
Без катализатора				
298	0,25			
313	0,6			
333	2,2			
АГ-3				
298	0,8	3,2	0,26	0,23
313	2,2	3,7	0,67	
СКС-503				
298	1,1	4,4	0,35	0,35
313	2,2	3,7	0,67	
СаА				
298	0,5	2	0,16	0,33
313	1,2	2	0,36	
АГ-3 (активированный)				
298	3,4	13,6	1,08	0,4
313	10,3 **	17,2	3,13	
333	28,0 **	12,7	8,00	

\* Относительная ошибка не превышает 13%; \*\* рассчитано по начальному участку кривых как тангенс угла наклона.

где  $R$  – скорость обмена, моль/с · кг;  $m$  – навеска катализатора, кг;  $n$  – число молей CO<sub>2</sub> в установке;  $\lambda$  – соотношение удвоенного числа молей CO<sub>2</sub> к числу молей H<sub>2</sub>O.

Пренебрегая величиной  $1/\alpha + \lambda$  и используя уравнение (4), выражение для  $R$  можно записать в виде

$$R = 2nk/m. \quad (7)$$

Полученные данные свидетельствуют о заметной каталитической активности углей и цеолита в реакции изотопного обмена.

Далее была проведена активация цеолита и угля. При  $T = 623$  К увеличения каталитической активности не наблюдалось. На рис. 3 представлена зависимость  $-\ln(1-F)$  от  $\tau$ , а в таблице значения  $k$  и  $R$  для экспериментов с углем АГ-3, активированным в вакууме при  $T = 1100$  К. Активность образца значительно возросла, что может быть связано с изменением свойств его поверхности. Как указывалось выше, подобные условия активации угля приводят к образованию поверхностных оксидов основного характера. Автор [6] объяснял каталитическую активность цеолитов в реакции (2) их основностью. Если предположить сходство механизмов каталитического действия цеолита и угля, то увеличение основных свойств последнего может приводить к повышению каталитической активности.

Причиной нелинейности зависимостей, представленных на рис. 3, может являться частичная конденсация паров воды в порах катализатора, что приводит к блокированию части активных центров поверхности. Для устранения возможной конденсации паров в реакторе были проведены эксперименты, в которых температура в реакторе устанавливалась выше тем-

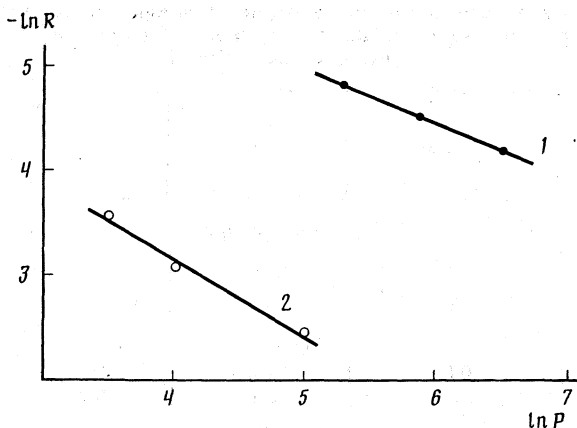


Рис. 4. Зависимости скорости обмена от давления: 1 – CO<sub>2</sub> при 298 К, 2 – паров H<sub>2</sub>O при P<sub>CO<sub>2</sub></sub>=4,8 кПа

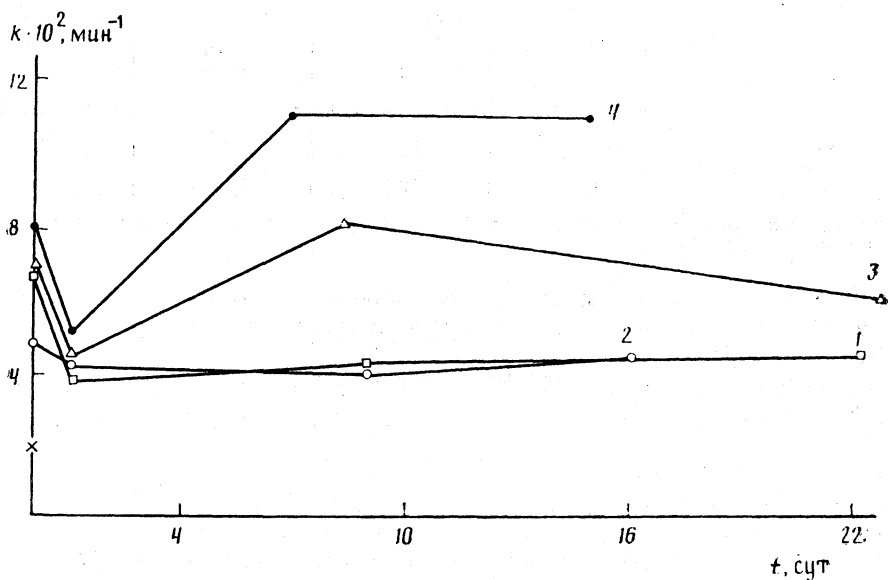


Рис. 5. Изменение активности катализаторов в реакции (1) во времени: 1 – CaA, 2 – АГ-3, 3 – СКС-503, 4 – АГ-3 (активированный), звездочкой обозначен некаталитический обмен

пературы насыщения в барботере. На рис. 3 приведена зависимость  $-\ln(1-F)$  от  $\tau$  для эксперимента при температуре насыщения 313 К и температуре в реакторе 333 К. Как видно из графика, зависимость носит линейный характер даже в области высокой степени обмена. Аналогичная зависимость получается и при температуре в реакторе 323 К. Кроме того, проводились эксперименты при одинаковой температуре в барботере и реакторе с отработанным образцом (содержащим сорбированную воду), но с предварительной откачкой при температуре эксперимента для удаления влаги. В ходе четырех последовательно проведенных экспериментов активность образца оставалась на одном и том же уровне, что свидетельствует об обратимости сорбции паров воды.

Для определения порядка реакции по  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  были проведены опыты при различных давлениях  $\text{CO}_2$ , напускаемого в установку, а также при различных температурах насыщения  $\text{CO}_2$  парами воды в барботере (при постоянной температуре в реакторе). Данные экспериментов представлены на рис. 4 в виде зависимостей  $\ln R$  от  $\ln P$ , по которым определены наблюдаемые порядки реакции по давлению  $\text{CO}_2$  и паров воды. В исследованном интервале давлений порядок реакции по давлению  $\text{CO}_2$  равен  $0,43 \pm 0,04$ , а по давлению паров воды —  $0,6 \pm 0,1$ .

Были определены значения наблюдаемой энергии активации для некаталитического обмена в присутствии наиболее активного катализатора, которые оказались соответственно равны  $51 \pm 5$  и  $31 \pm 3$  кДж/моль. (Для определения энергии активации каталитического обмена использовались результаты экспериментов, приведенных при постоянной температуре насыщения в барботере 313 К и температурах 313, 323 и 333 К в реакторе.)

Активность катализаторов в реакции (1) изучалась при температуре 298 К. По результатам экспериментов были рассчитаны величины  $k$  и  $R$ . Значения  $R$  для сравнения представлены в таблице. Как видно из результатов экспериментов, скорости гетерогенного и гомогенного обмена практически одинаковы для малоактивных образцов — неактивированных углей и цеолита. Для наиболее активного катализатора контакт с жидкой фазой оказывает неблагоприятное воздействие, и в этом случае активность в реакции гетерогенного обмена существенно ниже, чем в реакции гомогенного обмена.

На рис. 5 показано изменение активности катализаторов во времени. Изучаемые образцы обладают удовлетворительной стабильностью каталитического действия — существенного падения активности не наблюдается в течение длительного времени, а для активированного угля АГ-3 характерен заметный рост активности.

#### Список литературы

1. *Staschewski D.* // Bunsendes Phys. Chem. 1964. В. 68. S. 454.
2. *Merliot L., Botber R., Nief G.* // J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol. 1963. V. 60. P. 56.
3. *Андреев В. М., Гуденюк Г. Д., Зельвенский Я. Д., Мерецкий А. М.* // Isotopenpraxis. 1979. № 5. S. 180.
4. *Андреев В. М., Зельвенский Я. Д., Катальников С. Г.* Разделение стабильных изотопов физико-химическими методами. М.: Энергоатомиздат, 1982. 208 с.
5. *Reid A. F., Urey H. C.* // J. Chem. Phys. 1943. № 11. P. 403.
6. *Saxena S. C., Bhatnagar D. N.* // J. Sci. and Industr. Res. 1961. V. 20A. № 6. P. 316.
7. *Кинле Х., Бадер Э.* Активные угли и их промышленное применение. Л.: Химия, 1984. 215 с.

Московский химико-технологический институт  
им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию  
25.IV.1990

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 543.422

© 1991 г.

*Линес В. В., Куркчи Г. А.*

## О САМОАССОЦИИИ ГИДРОПЕРОКСИДОВ

На основании анализа данных ИК-спектроскопии, полученных в широком интервале концентраций для гидропероксидов циклогексила и циклооктила, сделан вывод, что самоассоциаты гидропероксидов присутствуют в растворе в форме циклических димеров.

Как известно, метод ИК-спектроскопии широко применяется для изучения равновесий ассоциации, так как позволяет отдельно определять концентрации мономерных и самоассоциированных молекул. Полученные значения концентраций используют для расчета констант равновесия ассоциации, а также числа молекул в самоассоциатах, основываясь на определенной модели [1–7].

В настоящей работе полученная методом ИК-спектроскопии зависимость концентрации мономерной формы гидропероксида циклогексила от общей концентрации гидропероксида в растворе (растворитель — четыреххлористый углерод) использована для оценки численного состава самоассоциатов на основе закона действующих масс [8]. Такие данные необходимы для объяснения механизма термического распада гидропероксидов. Предположения о структуре ассоциатов, представленные в работах, посвященных исследованию кинетики термического распада гидропероксидов, различны: наряду с положением о повышении скорости реакции при переходе от мономерной формы к димерной [9] предполагается преимущественный распад тримера гидропероксида [1, 2]; существуют также различные суждения о том, какой кислород (связанный с водородом [9] или с алкилом [10]) участвует в образовании ассоциата. В связи с этим представляется полезной предлагаемая оценка числа молекул в ассоциатах гидропероксидов.

## Экспериментальная часть

Измерения выполнены на спектрофотометрах «Перкин-Эльмер 457» и «Перкин-Эльмер 325» по полосе валентных колебаний  $\nu(\text{OH}) = 3552 \text{ см}^{-1}$  мономерных молекул гидропероксидов циклогексила и циклооктила (первый наиболее подробно). Исследованы растворы в четыреххлористом углероде в области концентраций 0,005–0,2 моль/л. Определены коэффициенты поглощения в максимуме:  $\epsilon = D/cl$ , где  $D$  — оптическая плотность при  $3552 \text{ см}^{-1}$ ;  $c$  — концентрация гидропероксида в моль/л,  $l$  — толщина поглощающего слоя, см. По ним рассчитаны степени диссоциации гидропероксида  $\alpha = \epsilon/\epsilon_0$ , где  $\epsilon_0$  — коэффициент поглощения при бесконечном разведении,

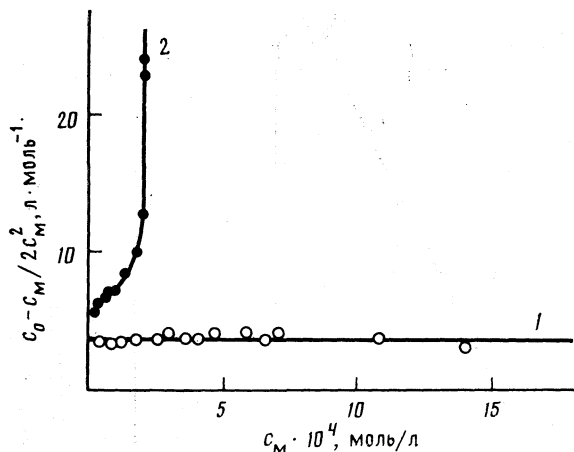


Рис. 1. Концентрационные зависимости согласно уравнению (1) для растворов в  $\text{CCl}_4$  гидропероксида циклогексила (1) и имидазола (2)

полученный экстраполяцией функции  $\epsilon(c)$ . Одновременно по этой зависимости были определены сглаженные значения  $\epsilon^0$ , отвечающие заданной концентрации гидропероксида, из которых рассчитаны концентрации мономерных молекул  $c_M = \alpha c$  и самоассоциатов  $c_n = c - c_M$ .

Для сравнения с литературными данными [2] получены ИК-спектры в области валентных колебаний  $\nu(\text{OH})$  гидропероксидов циклогексила и циклооктила в интервале концентраций от чистой жидкости до 0,2 н. раствора в  $\text{CCl}_4$ .

Оценка числа молекул в самоассоциате основана на известных соотношениях, описывающих равновесие в растворе между мономерными и ассоциированными молекулами [8]:

$$(c - c_M)/c_M^2 = 2K_{12} + 3K_{13}c_M + 4K_{14}c_M^2 + \dots, \quad (1)$$

$$n = \lg(c - c_M) / \lg c_M - \lg k_{1n}. \quad (2)$$

где  $n$  — число молекул в самоассоциате,  $K_{12}, K_{13}, \dots, K_{1n}$  — константы равновесия образования ди-, три-, ...,  $n$ -меров в растворе:  $K_{1n} = c_n/c_M^n$ .

### Обсуждение результатов

Соотношения (1) и (2) были применены в [11] к изучению самоассоциации оксимов ацетона ( $\text{C}_3$ ), циклогексанона ( $\text{C}_6$ ) и циклододеканона ( $\text{C}_{12}$ ). Полученные по уравнениям (1) и (2) в [11] результаты полностью совпали с имеющимися рентгенографическими данными о строении этих оксимов (согласно [12], оксимы  $\text{C}_3$  и  $\text{C}_6$  образуют слои из циклических тримеров, а оксим  $\text{C}_{12}$ , согласно [13], образует в кристалле только циклические димеры). Помимо этого, соотношения (1) и (2) были применены нами к растворам имидазола, молекулы которого, согласно рентгеноструктурным данным [14], образуют полимерные цепочечные самоассоциаты. Кривая 2 (рис. 1) показывает, что в равновесии в растворе, наряду с ди- и тримерами, присутствуют и более высокие  $n$ -меры, об этом же свидетельствует значение  $n=3, 2$ .

Таким образом, из концентрационных зависимостей следуют те же выводы, что и из независимых рентгеноструктурных данных. Поэтому мы считали возможным использовать соотношения (1) и (2) для оценки чис-

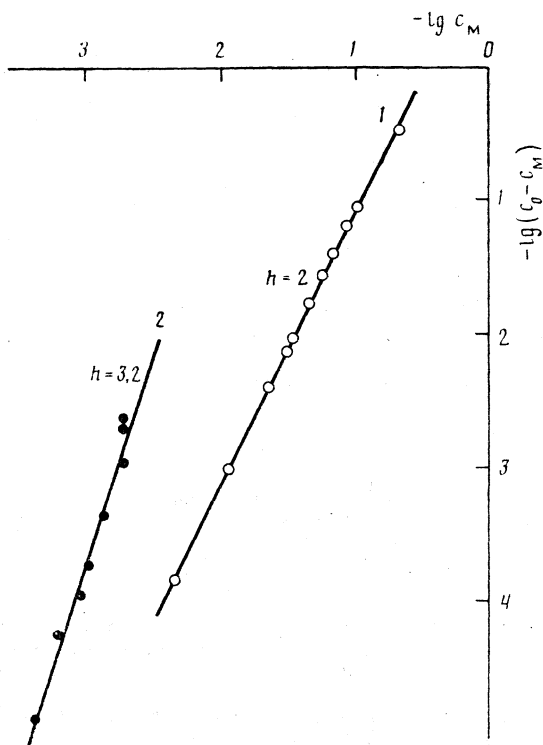


Рис. 2

Рис. 2. Определение среднего числа молекул в самоассоциатах гидропероксида циклогексана (1) и имидазола (2)

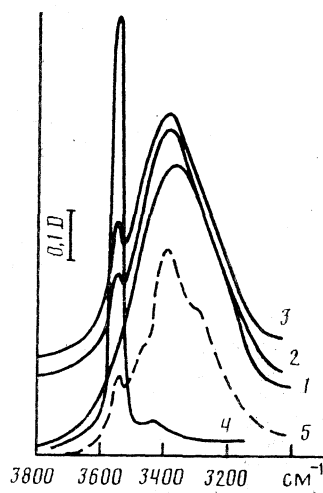


Рис. 3

Рис. 3. Полосы валентных колебаний  $\nu$  (ОН) гидропероксида циклооктанола в растворе в  $\text{CCl}_4$  при различных концентрациях: 1 – 8,78 (чистая жидкость); 2 – 1,57; 3 – 1,0; 4 – 0,05; 5 – 1,57 моль/л [2]

ленного состава самоассоциатов гидропероксида циклогексана в растворах на основании полученных спектральных данных. Соответствующие зависимости приведены на рис. 1 и 2. Как видно из рис. 1, значение  $(c - c_M)c_M^2$  не зависит от концентрации мономера  $c_M$ , а среднее число молекул в ассоциате  $n$ , вычисленное по данным рис. 2, равно 2. Из данных рис. 1 получено значение константы димеризации гидропероксида циклогексана в четыреххлористом углероде:  $K_{12} = 3,5$  л/моль. Эта величина согласуется с полученными для гидропероксидов кумола (5,1 л/моль [15]) и *трет*-бутила (2,0 л/моль [16]).

Концентрации, использованные для получения зависимостей (1) и (2), рассчитаны по ИК-спектрам в предположении, что в растворе образуются циклические димеры и определяемая по спектру оптическая плотность полосы  $3552 \text{ см}^{-1}$  целиком обусловлена поглощением мономеров. Циклическое строение димера следует из рентгеноструктурных данных о строении самоассоциатов гидропероксида водорода [17] и является общепринятым. Для органических гидропероксидов такое строение самоассоциата подтверждается различием частот полос поглощения  $\nu(\text{OH})$  в ИК- и КР-спектрах ( $3410$  и  $3470 \text{ см}^{-1}$  [6] соответственно), что возможно только в том



Характеристики полосы  $\nu(\text{OH})$  самоассоциатов гидропероксида циклогексила в растворах  $\text{CCl}_4$ 

с, моль/л	$\nu_{\text{макс}}$ , см <sup>-1</sup>	$\nu_{1/2}$	$\kappa$	с, моль/л	$\nu_{\text{макс}}$ , см <sup>-1</sup>	$\nu_{1/2}$	$\kappa$
0,05	3425	130	1,36	0,84	3405	210	1,33
0,10	3425	125	1,27	1,00	3400	205	1,27
0,20	3420	160	1,28	1,57	3395	225	1,40
0,50	3410	180	1,25	8,78	3385	250	1,53

Обозначения:  $\nu_{\text{макс}}$  — частота полосы ассоциированных молекул гидропероксида, см<sup>-1</sup>;  $\nu_{1/2}$  — ширина полосы на середине высоты, см<sup>-1</sup>.

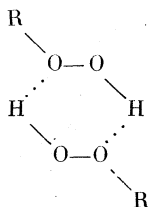
Таблица 2

Доли ди- и тримеров в растворах гидропероксида этилбензола

с, моль/л	$\eta_{\text{д}}$	$\eta_{\text{т}}$	с, моль/л	$\eta_{\text{д}}$	$\eta_{\text{т}}$
0,05877	0,33	0,14	0,4739	0,58	0,29
0,1409	0,41	0,11	0,9601	0,53	0,41
0,2068	0,42	0,23	3,841	0,81	0,19

Примечание. Значения  $\eta_{\text{д}}$  и  $\eta_{\text{т}}$  рассчитаны по приведенным в [6] площадям под контурами полос, полученным разделением контура полосы  $\nu(\text{OH})$ :  $\eta_{\text{д}} = A_{3451}/A_{\Sigma}$ ,  $\eta_{\text{т}} = A_{3300}/A_{\Sigma}$  где  $A_{3451}$  — площадь полосы димера (3451 см<sup>-1</sup>),  $A_{3300}$  — площадь полосы тримера (3300 см<sup>-1</sup>),  $A_{\Sigma}$  — общая площадь всей полосы  $\nu(\text{OH})$ .

случае, если самоассоциат имеет центр симметрии:



Таким образом, выводы, сделанные на основании изучения разбавленных растворов, совпадают с полученными для чистого гидропероксида и позволяют утверждать, что для гидропероксидов циклогексила и циклоокттила характерно образование только димерных ассоциатов. Количественная интерпретация, основанная на законе действующих масс [8], результатов ИК-спектральных измерений, не подтверждает гипотезу о наличии ассоциатов, включающих большее число молекул.

В то же время имеются работы [2, 6], где в подтверждение существования высших полимеров приводится наблюдаемая асимметрия полосы  $\nu(\text{OH})$ . Мы получили характеристики полосы  $\nu(\text{OH})$  гидропероксида циклогексила в зависимости от концентрации (табл. 1), на основании которых был рассчитан коэффициент асимметрии полосы

$$\kappa = (\nu_{\text{макс}} - \nu_{\text{н}}) / (\nu_{\text{в}} - \nu_{\text{макс}}),$$

где  $\nu_{\text{в}}$  и  $\nu_{\text{н}}$  — частоты на половине высоты  $\nu(\text{OH})$  соответственно со стороны высоких и низких частот. Как видно из табл. 1, полоса  $\nu(\text{OH})$  асиммет-

рична уже при низких концентрациях, когда образования тримерных ассоциатов не наблюдается. Имеются и другие факты, опровергающие связь между присутствием тримеров и асимметрией полосы  $\nu(\text{OH})$ . Так, в работе [6] проведено графическое разделение по специальной программе площади полосы  $\nu(\text{OH})$  на относящуюся к поглощению ди- и тримерных ассоциатов. В табл. 2 приведены рассчитанные по данным [6] доли ди- и тримерных ассоциатов. Как видно из табл. 2, в широком интервале концентраций гидропероксида ( $c=0,06\div 3,8$  моль/л) доля димерной формы ( $\eta_d$ ) с ростом  $c_0$  монотонно возрастает в то время, как зависимость  $\eta_t$  от  $c_0$  не наблюдается. Отсутствие такой зависимости не позволяет связать асимметричность полосы  $\nu(\text{OH})$  с образованием тримерного ассоциата. Одним из возможных объяснений наблюдаемой асимметрии полосы валентных колебаний гидропероксидов может быть предположение о том, что самоассоциаты образуются с участием как первого, так и второго атомов гидропероксида.

Полученные нами ИК-спектры гидропероксида циклооктила не подтверждают данных работы [2], где помимо полосы  $3412\text{ см}^{-1}$  обнаружены полосы  $3381$  и  $3275\text{ см}^{-1}$  три- и тетрамерных ассоциатов. Согласно нашим данным (рис. 3), в интервале концентраций  $0,05\text{--}8,78$  моль/л ИК-спектры содержат одну полосу ассоциированных молекул ( $\nu\approx 3400\text{ см}^{-1}$ ). Ее ширина и положение максимума, как видно из рисунка, в небольших интервалах изменяются с изменением концентрации.

На основании проведенного исследования при интерпретации данных по кинетике термического распада гидропероксидов следует учитывать, что непротиворечиво доказанной формой ассоциации гидропероксида является только димерная форма.

#### Список литературы

1. Яблонский О. П., Беляев В. Н., Виноградов А. Н. // Успехи химии. 1972. Т. 41. № 7. С. 1260.
2. Яблонский О. П., Радионов Н. М., Ушакова Т. Б. и др. // Нефтехимия. 1976. Т. 16. № 1. С. 130.
3. Франчук И. Ф., Калинина Л. И. // Журн. прикл. спектроскопии. 1971. Т. 15. № 5. С. 896.
4. Шабалин И. И., Климчук М. А., Кива Н. Н. // Оптика и спектроскопия. 1968. Т. 24. № 4. С. 560.
5. Malewski G., Eichhorn J. // Z. Chem. 1965. В. 5. № 5. S. 177.
6. Dapoczu E., Holly S., Jalsoczy G., Gal D. // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. № 6. P. 1190.
7. Иванчев С. С., Селиванов П. И., Коноваленко В. В. // Журн. прикл. спектроскопии. 1975. Т. 22. № 5. С. 877.
8. Luck W. // Naturwissensch. 1965. В. 52. № 2. S. 25.
9. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К. Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965. С. 375.
10. Пуринг М. Н. Влияние некоторых межмолекулярных взаимодействий на распад 1-метилциклогексилгидроперекиси: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Л.: ЛТИ, 1973.
11. Куркчи Г. А., Зимина Л. М. // Журн. структур. химии. 1988. Т. 29. № 4. С. 70.
12. Graven S. M., Bentley F. F., Pensenstadler D. F. // Appl. Spectr. 1973. V. 27. № 1. P. 22.
13. Groth P. // Acta Chem. Scand. 1979. V. A33. № 7. P. 503.
14. Anderson D. M. W., Duncan J. L., Rossotti F. Y. C. // J. Chem. Soc. 1965. P. 2465.
15. Макаров М. Г., Кудрявцев А. Б., Петлякевич Д. Д., Лебедев Н. Н. // Журн. структур. химии. 1975. Т. 16. № 2. С. 300.
16. Франчук И. Ф., Калинина Л. И. // Журн. прикл. спектроскопии. 1971. Т. 15. № 5. С. 898.
17. Busing W. R., Levy H. A. // J. Chem. Phys. 1965. V. 42. № 9. P. 3054.

Государственный научно-исследовательский  
и проектный институт азотной промышленности  
и продуктов органического синтеза  
Москва

Поступила в редакцию  
13.II.1990

УДК 541.49:542.61:543.422.4

© 1991 г.

*Стоянов Е. С., Чижевская С. В., Шаронов А. В.,  
Чекмарев А. М.*

### ИССЛЕДОВАНИЕ АССОЦИАТОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ЭКСТРАКЦИИ $\text{HNO}_2$ ТРИБУТИЛФОСФАТОМ В ПРИСУТСТВИИ $\text{HNO}_3$ , МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Методом ИК-спектроскопии установлено, что азотистая кислота в ее экстрактах 100%-ным трибутилфосфатом (ТБФ) из водных растворов  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaNO}_2 + \text{HNO}_3$  образует только один Н-комплекс ТБФ· $\text{HNO}_2$ (I) с молекулой  $\text{HNO}_2$  в *цис*-форме. Обнаружено также, что одновременно экстракты содержат равновесное количество азотной кислоты в виде известных ассоциатов  $[\text{H}_5\text{O}_2^+ \cdot n\text{ТБФ} \cdot m\text{H}_2\text{O} \cdot \text{NO}_3^-]$  ( $n+m \leq 3$ ), ТБФ· $\text{HNO}_3$ , ТБФ· $2\text{HNO}_3$ , в которых молекулы ТБФ связаны более сильной водородной связью, чем в I. Показано, что с увеличением в экстрактах концентрации  $\text{HNO}_3$  содержание в них Н-комплекса I падает и становится пренебрежимо малым при равновесных концентрациях азотной кислоты в водной фазе выше 5 М.

В технологических процессах экстракции металлов трибутилфосфатом из азотнокислых сред важную роль играет наличие азотистой кислоты [1]. Растворы азотной кислоты в результате диспропорционирования ее молекул всегда содержат какое-то равновесное количество  $\text{HNO}_2$ , концентрационная константа экстракции которой трибутилфосфатом (ТБФ) выше, чем соответствующая константа для  $\text{HNO}_3$  [2]. Поэтому при исследовании экстракционных систем ТБФ — металл — азотная кислота следует учитывать соэкстракцию  $\text{HNO}_2$ . Однако в случае ИК-спектроскопических исследований таких систем вопрос о необходимости учета соэкстракции  $\text{HNO}_2$  или очистки от нее азотной кислоты остается открытым. В литературе отсутствуют сведения о равновесной концентрации  $\text{HNO}_2$  в водных растворах  $\text{HNO}_3$  и о содержании  $\text{HNO}_2$  в экстрактах  $\text{HNO}_3$  трибутилфосфатом.

В данной работе приводятся результаты ИК-спектроскопического исследования состояния азотистой кислоты в экстрактах  $\text{HNO}_2 + \text{HNO}_3$  в ТБФ-

#### Экспериментальная часть

Азотистую кислоту экстрагировали 100%-ным ТБФ из 1 М растворов  $\text{NaNO}_2$ , содержащих 0,025; 0,05 и 0,15 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при соотношении объемов фаз  $V_0 : V_{\text{в}} = 1 : 8$ . Экстракцию производили в течение 5 мин при комнатной температуре. Концентрацию ТБФ в экстрактах ( $c_{\text{ТБФ}}$ ) определяли по изменению объема органической фазы до и после экстракции, а сумму концентраций  $\text{HNO}_2$  и  $\text{HNO}_3$  ( $c_{\text{H}^+}$ ) — титрованием реэкстрактов органических фаз водным раствором  $\text{NaOH}$ . В работе использовали  $\text{NaNO}_2$  «ч.д.а.» и серную кислоту «х.ч.» без дополнительной очистки, ТБФ предварительно очищали 5%-ным раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Инфракрасные спектры записывали на спектрометре «Specord 75IR» с использованием кювет из  $\text{CaF}_2$  и кристаллического кремния. Разделение

Частоты колебаний  $\text{HNO}_2$  в ИК-спектрах ассоциата  $\text{ТБФ} \cdot \text{HNO}_2$  в сопоставлении с ИК-спектрами *цис*- и *транс*-изомеров  $\text{HNO}_2$  (\* – данные авторов)

Соединение	Условия	$\nu(\text{N}-\text{O})$	$\delta(\text{NOH})$	$\nu(\text{N}=\text{O})$	$\nu(\text{OH})$	Источник
$\text{ТБФ} \cdot \text{HNO}_2$	экстракт в ТБФ	880	1398	1631	2890	*
<i>цис</i> - $\text{HNO}_2$	матрица $\text{N}_2$	850	1265	1633	3412	[3]
<i>цис</i> - $\text{HNO}_2$	твердый в пленке	853	1261	1640	3424	[4]
<i>транс</i> - $\text{HNO}_2$	твердый в пленке	791	1265	1699	3588	[4]

Таблица 2

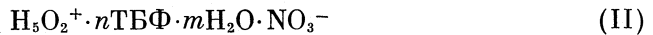
Состав экстрактов азотистой кислоты в ТБФ ( $c$ , М; \* – концентрация не определялась)

№	$b_{\text{H}_2\text{SO}_4}$	$c_{\text{H}^+}$	$c_{\text{II}}$	$c_{\text{III}}$	$c_{\text{I}}$	$c_{\text{ТБФ}}^{\text{связ}}$	$c_{\text{ТБФ}}^{\text{связ}}/c_{\text{H}^+}$
1	0,025	0,25	<0,06	<0,01	>0,18	*	*
2	0,05	0,84	0,13	0,021	0,69	0,842	1,00
3	0,15	1,65	0,22	0,175	1,255	1,66	1,01

сложных полос ИК-спектров на отдельные компоненты производили с помощью синтезатора кривых СК-2.

### Обсуждение результатов

В ИК-спектрах экстрактов  $\text{HNO}_2 + \text{HNO}_3$ , содержащих различные концентрации  $\text{HNO}_2$  и  $\text{HNO}_3$ , наблюдаются полосы поглощения молекул  $\text{HNO}_2$  только одного типа (табл. 1), образующих Н-комплекс с молекулами ТБФ, который обозначим I, а также известные [5] полосы ионной пары



(при  $1740 \text{ см}^{-1}$  катиона  $\text{H}_3\text{O}_2^+$  и  $\nu_3(e^-) = 1460 \text{ см}^{-1}$  аниона  $\text{NO}_3^-$ ) и наиболее характерная для ассоциата



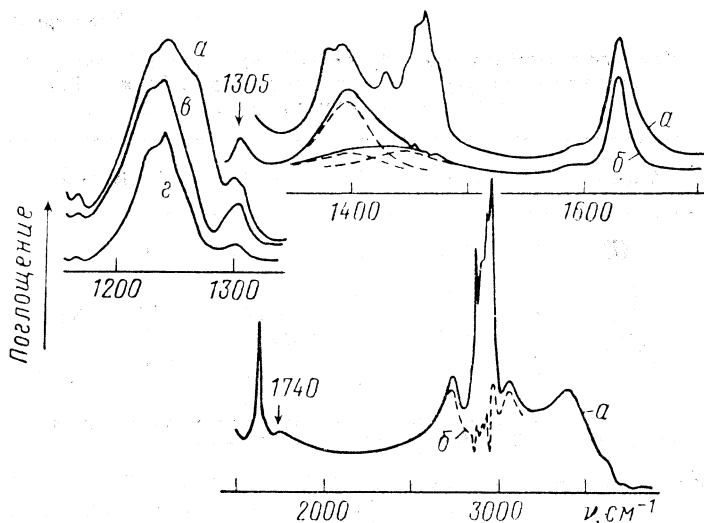
полоса  $\nu_s(\text{NOO}) = 1305 \text{ см}^{-1}$ .

Полосы поглощения ассоциатов I–III особенно хорошо проявляются в разностных ИК-спектрах экстрактов, записанных относительно безводного ТБФ при таким образом подобранных толщинах кювет, чтобы полностью компенсировать полосы  $\nu(\text{CH})$  и  $\delta(\text{CH})$  метиленовых цепей ТБФ (рисунок).

Концентрации ассоциатов II и III ( $c_i$ ;  $i = \text{II}, \text{III}$ ) можно найти из уравнения

$$c_i/c_{\text{ТБФ}} = KD_i/D_{\text{CH}},$$

где  $D_i$  – оптическая плотность полос в ИК-спектрах при  $1460$  (ассоциат II) или  $1305 \text{ см}^{-1}$  (ассоциат III);  $K$  – коэффициент пропорциональности, установленный нами по данным [5]. Поскольку толщины кювет не контроли-



ИК-спектры экстракта № 3 (нумерацию экстрактов см. в табл. 2) при обычной записи (а) и с компенсацией полос поглощения  $\nu$  (СН) и  $\delta$  (СНН) трибутилфосфата (б); экстрактов № 3 (в) и № 2 (г) с компенсацией полос поглощения  $\nu$  (Р=О) свободного и гидратированного ТБФ

ровались (капиллярные слои), то левую и правую часть уравнения делят соответственно на  $c_{\text{ТБФ}}$  и  $D_{\text{СН}}$  (оптическая плотность полосы  $\nu$  (СН) $_{\text{ТБФ}} = 2870 \text{ см}^{-1}$ ). Концентрацию ассоциата I ( $c_I$ ) находят как разность  $c_{\text{Н}^+} - c_{\text{II}} - c_{\text{III}}$  (табл. 2).

Записаны разностные ИК-спектры экстрактов в области частот колебаний  $\nu$  (Р=О), относительно насыщенного водой ТБФ; полная компенсация полос поглощения групп Р=О свободного ТБФ и ТБФ, связанного водородной связью (ВС) с молекулами воды, достигается плавным изменением толщины кюветы сравнения. В полученных спектрах (рисунок, в, г) сильно перекрытые полосы  $\nu$  (Р=О) ассоциатов I—III проявляются в виде одной интенсивной полосы при  $1240 \text{ см}^{-1}$ . Поскольку концентрация ассоциата I в экстрактах значительно превышает концентрации ассоциатов II и III (табл. 2), для которых  $\nu$  (Р=О) известны [5], то наблюдаемая полоса  $\nu$  (Р=О) =  $1240 \text{ см}^{-1}$  фактически принадлежит ассоциату I. Используя разностные ИК-спектры, легко определить концентрацию ТБФ, входящего в состав ассоциатов I—III ( $c_{\text{ТБФ}}^{\text{связ}}$ ) по формуле

$$c_{\text{ТБФ}}^{\text{связ}} = (D_{\text{СН}}^{\text{разн}} / D_{\text{СН}}) c_{\text{ТБФ}},$$

где  $D_{\text{СН}}^{\text{разн}}$  и  $D_{\text{СН}}$  — оптические плотности полосы  $\nu$  (СН) $_{\text{ТБФ}} = 2870 \text{ см}^{-1}$  в разностном ИК-спектре и в спектре в обычном варианте записи при постоянной толщине рабочей кюветы. Полученные значения  $c_{\text{ТБФ}}^{\text{связ}}$  практически равны  $c_{\text{Н}^+}^{\circ}$  (табл. 2), т. е.  $c_{\text{ТБФ}}^{\text{связ}} / c_{\text{Н}^+}^{\circ} = 1$ . Учитывая, что в ассоциате III молярное отношение ТБФ :  $\text{HNO}_3 = 1$ , а в ассоциате II, согласно [5], число молекул ТБФ, непосредственно связанных с ионом  $\text{H}_2\text{O}_2^+$ , меняется от 2 до 0 в зависимости от содержания в экстрактах свободного ТБФ и растворенной воды, равенство отношения  $c_{\text{ТБФ}}^{\text{связ}} / c_{\text{Н}^+}^{\circ}$  единице означает, что в ассоциате I молярное отношение ТБФ :  $\text{HNO}_2 = 1$ .

Таблица 3

Частоты колебаний  $\nu(\text{P}=\text{O})$  и  $\nu(\text{OH})$  ( $\text{см}^{-1}$ ) в ИК спектрах ассоциатов, образующихся в экстрактах  $\text{HNO}_2$  и  $\text{HNO}_3$  в ТБФ (\* — данные авторов)

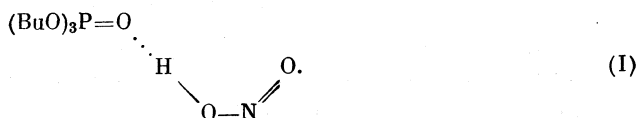
Ассоциат	$\nu(\text{P}=\text{O})$	$\nu(\text{OH})$	Источник
(I)	1240	2730 3055 2890 <sup>a</sup>	*
(II)	1244	—	[5]
(III)	1205	2540	[5]
(IV)	1171	2673 3080 2825 <sup>a</sup>	[7]

<sup>a</sup> Центр тяжести двух ферми-резонансных компонент, определяющий частоту  $\nu(\text{OH})$ . В ассоциате (II) значения  $n+m \leq 3$ .

С увеличением в экстрактах концентрации ассоциата I (а также II и III), в ИК-спектрах наблюдается резкое падение интенсивности полосы  $3480 \text{ см}^{-1}$  молекулы воды, связанных ВС с ТБФ. Появляющаяся одновременно новая более низкочастотная полоса молекул  $\text{H}_2\text{O}$  при  $3370 \text{ см}^{-1}$  (рисунок, а) принадлежит, как нами установлено по зависимости ее интенсивности от концентрации ассоциата II, молекулам  $\text{H}_2\text{O}$ , гидратирующим катион  $\text{H}_3\text{O}_2^+$  в II. Следовательно, ассоциат I не гидратирован и имеет состав ТБФ· $\text{HNO}_2$ .

Особенностью ИК-спектра ассоциата I является расщепление полосы  $\nu(\text{OH})$  на две близкие по интенсивностям компоненты (рисунок, а, б) вследствие ферми-резонансного взаимодействия валентного ОН-колебания с первым оборотом  $2\delta(\text{NOH})$ . Центр тяжести этих двух компонент, определяющий частоту  $\nu(\text{OH})$ , равен  $2890 \text{ см}^{-1}$ .

В ассоциате I молекула  $\text{HNO}_2$  может иметь *цис*- или *транс*-конфигурацию. Согласно [3, 4], *цис*- и *транс*-изомеры «свободных» молекул  $\text{HNO}_2$  существенно различаются по частотам  $\nu(\text{N}=\text{O})$ ,  $\nu(\text{N}-\text{O})$  и  $\nu(\text{OH})$  (табл. 1). Более низкая частота  $\nu(\text{OH})$  *цис*-формы означает, что она проявляет более высокие кислотные свойства, по сравнению с *транс*-формой. Поэтому образование водородной связи ТБФ... $\text{HNO}_2$  должно повысить высоту потенциального барьера равновесия *цис-транс*-изомеризации (для изолированных молекул  $\text{HNO}_2$  в матрице  $\text{N}_2$  при 20 К равного  $9,7 \pm 0,7$  ккал/моль; в газовой фазе —  $8,7 \pm 1$  ккал/моль [6]) и стабилизировать именно *цис*-форму. Действительно, частота  $\nu(\text{N}=\text{O})$  ассоциата I, слабо меняющаяся при координации данного изомера  $\text{HNO}_2$  к молекуле основания, практически совпадает с  $\nu(\text{N}=\text{O})$  *цис*- $\text{HNO}_2$  (табл. 1). Следовательно, структура ассоциата I отвечает схеме



По значениям частот  $\nu(\text{P}=\text{O})$  и  $\nu(\text{OH})$  ассоциатов I—III, а также ассоциата



(табл. 3), образующегося в экстрактах  $\text{HNO}_3 \cdot \text{ТБФ}$  при  $c_{\text{HNO}_3}^0 \geq 5 \text{ М}$  [7], можно сравнить силу ВС в ассоциате I с силой ВС, связывающих молекулы ТБФ и  $\text{HNO}_3$  в II–IV. Видно (по частотам  $\nu(\text{P}=\text{O})$ ), что ВС в I сопоставима в ВС, образуемой гидратированным катионом  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  ассоциата II с ТБФ, однако значительно слабее, чем ВС в ассоциате III. Наибольший низкочастотный сдвиг  $\nu(\text{P}=\text{O})$  наблюдается в спектре ассоциата IV. Следовательно, ассоциаты I–IV располагаются в следующий ряд по силе связывания в них молекул ТБФ:  $\text{I} \sim \text{II} < \text{III} < \text{IV}$ . В таком случае молекула  $\text{HNO}_2$  может конкурировать за группу  $\text{P}=\text{O}$  трибутилфосфата лишь с гидратированным катионом  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  ассоциата II. Когда же практически весь ТБФ в экстрактах, полученных при  $c_{\text{HNO}_3}^0 \geq 5 \text{ М}$ , входит в состав ассоциатов III и IV [5, 7], молекулы  $\text{HNO}_2$  из-за отсутствия в органической фазе способных к взаимодействию с ними молекул ТБФ экстрагироваться фактически не могут. Действительно, с ростом концентрации азотной кислоты, экстракция  $\text{HNO}_2$  падает пропорционально падению активности свободного ТБФ в органической фазе [1]. Этим объясняется, почему ИК-спектры экстрактов  $\text{HNO}_3$  трибутилфосфатом, полученных из очищенных и неочищенных от  $\text{HNO}_2$  концентрированных растворов азотной кислоты, идентичны и не содержат полос поглощения ассоциата I.

Более высокая константа экстракции  $\text{HNO}_2$  в виде ассоциата I из разбавленных (1–4 М) растворов  $\text{HNO}_3$ , по сравнению с самой  $\text{HNO}_3$ , обусловлена существенными различиями в эффектах гидратации и диссоциации молекул  $\text{HNO}_2$  и  $\text{HNO}_3$  в водной фазе.

#### Список литературы

1. Громов Б. В., Савельева В. И., Шевченко В. Б. Химическая технология облученного ядерного топлива. М.: Энергоатомиздат, 1983. 352 с.
2. Marin B., Sellier J. Y., Gourisse D. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1973. V. 35. № 8. P. 2907.
3. Guillory W. A., Hunter C. E. // J. Chem. Phys. 1971. V. 54. № 2. P. 598.
4. McGraw G. E., Bernitt D. L., Hisatsune I. C. // Ibid. 1966. V. 45. № 5. P. 1392.
5. Стоянов Е. С., Михайлов В. А., Чекмарев А. М. // Журн. неорган. химии. 1990. Т. 35. № 6. С. 1442.
6. Hall R. T., Pimentel G. C. // J. Chem. Phys. 1963. V. 38. № 8. P. 1889.
7. Стоянов Е. С., Михайлов В. А., Чекмарев А. М., Чижевская С. В. // Журн. неорган. химии. 1990. Т. 35. № 6. С. 1451.

Московский химико-технологический институт  
им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию  
15.II.1990

УДК 546.161.02:547.23—145.2

© 1991 г.

Чеботарев А. Н., Качан С. В.

**ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ  
РАЗБАВЛЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ HF АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ  
ОРГАНИЧЕСКИМИ ОСНОВАНИЯМИ  
I. МОНОАМИНЫ**

Проведено потенциометрическое титрование  $1 \cdot 10^{-2}$ ,  $1 \cdot 10^{-1}$  и  $5 \cdot 10^{-1}$  М растворов фтороводородной кислоты растворами азотсодержащих органических оснований с использованием элементов без жидкостного и с жидкостным соединением. Установлено, что при титровании основаниями с  $pK_a > 8$  процесс протолитического взаимодействия осуществляется по бренстедовскому типу. В случае оснований средней силы ( $pK_a < 8$ ) процессу полной нейтрализации предшествуют процессы образования полигидрофторидных ионов  $H_{n-1}F_n^-$  ( $n=2,4$ ) и их ступенчатой диссоциации.

Анализ литературных данных по изучению двойных и тройных систем фтороводорода с органическими протонакцепторами, проведенный в [1], позволил выявить важнейшие факторы, определяющие характер равновесий в таких системах. К ним относятся: концентрация HF, протонакцепторная способность молекул органического основания (В), природа среды. В связи с недостаточно полной изученностью относительно разбавленных растворов HF и их широким использованием в ряде технологий и аналитической практике нами предприняты исследования ассоциативно-диссоциативных свойств HF в растворах с концентрацией  $1 \cdot 10^{-2}$ – $5 \cdot 10^{-1}$  М в присутствии наиболее сильных из органических оснований — азотсодержащих.

Ранее нами изучены изменения удельной электропроводности в системах HF — В — H<sub>2</sub>O с использованием метода изомолярных серий [2, 3], а также в ходе кондуктометрического титрования и методом молярных отношений [4]. Установлено, что кислотно-основное взаимодействие HF с азотсодержащими органическими основаниями даже в таких разбавленных растворах описывается нестехиометрическими процессами и сопровождается образованием сложных анионных форм общего состава  $H_{n-1}F_n^-$  ( $n > 1$ ). Однако, исследуя такое макросвойство систем HF — В — H<sub>2</sub>O, как удельная электропроводность, не удалось дифференцировать отдельные равновесия полигидрофторидообразования, а также изучить влияние на эти процессы протонакцепторной способности оснований.

С этой целью, а также в подтверждение результатов измерений удельной электропроводности, нами избран метод рН-метрии. По имеющимся литературным сведениям всестороннего изучения протолитических равновесий в системах HF — В — H<sub>2</sub>O этим методом не проводилось.



## Экспериментальная часть

Нами избрана обычная для потенциометрического титрования, достаточно низкая концентрация титруемого раствора  $\text{HF} - 1 \cdot 10^{-2}$  М. В ряде случаев, когда позволяла растворимость титранта, исследовали более концентрированные растворы  $1 \cdot 10^{-1}$  и  $5 \cdot 10^{-1}$  М. В качестве протоноакцепторов выбраны моноамины, различающиеся по природе, строению и электронодонорной способности в широком интервале изменения величин  $pK_a$  (4–11 единиц): анилин, гексаметилентетрамин, пиридин, 2-метилпиридин, морфолин, бензиламин, октиламин, диэтиламин, пиперидин, 4-аминопиридин. Жидкие амины очищали согласно требованиям [5], 4-аминопиридин очищали перекристаллизацией, гексаметилентетрамин применяли «фармацевтический», без дополнительной очистки. Физико-химические характеристики используемых аминов соответствовали справочным данным. Рабочие растворы  $\text{HF}$  ( $1 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-1}$  М) готовили из концентрированных растворов кислоты («ос. ч»). Концентрацию их определяли путем титрования с водородным электродом. Для стандартизации рН-метрической установки использовали растворы  $\text{HCl}$  и  $\text{NaOH}$ , приготовленные на бидистилляте в соответствии с требованиями [6].

Потенциометрическое титрование  $1 \cdot 10^{-2}$ ,  $1 \cdot 10^{-1}$ ,  $5 \cdot 10^{-1}$  М растворов  $\text{HF}$  проводили с использованием гальванических элементов двух типов: без жидкостного (I) и с жидкостным соединением (II). Применение элемента II связано с агрессивным воздействием на стеклянный электрод растворов  $\text{HF}$  концентрации  $1 \cdot 10^{-1}$  М и выше. Измерения ЭДС в I осуществляли с помощью универсального иономера ЭВ-74. Для проведения измерений в II собрана из нестандартных деталей рН-метрическая установка, которая включала изготовленную нами термостатируемую измерительную ячейку из тефлона.

Рабочими электродами служили стеклянный (а) марки ЭСЛ-43-07 и водородный (в) электроды. Водородный электрод изготовлен нами согласно требованиям [7]; водород получали в генераторе ГГС-2 с последующей очисткой. Электрод сравнения во всех случаях – хлорсеребряный, ЭВЛ-1МЗ. Величину ЭДС в II измеряли компенсационным методом против элемента Вестона при помощи потенциометра Р-363-З (погрешность измерения  $\pm 0,1$  мВ) с использованием в качестве нуля-инструмента зеркального гальванометра М-195-З. В ходе измерений посредством внесения навесок фоновых солей  $\text{KCl}$  и  $\text{NaCl}$  («х.ч»), предварительно подготовленных и проверенных на нейтральность, создавали постоянную ионную силу ( $I$ ), равную 0,1 М (в случае элемента типа I) и 1,0 М (элемента типа II). Все измерения проводили в строго изотермических условиях ( $25 \pm 0,1^\circ \text{C}$ ), поддерживаемых с помощью ультратермостата.

Собранная нами установка стандартизирована в соответствии с рекомендациями [8–10]. Расчет постоянной установки проводили на ЭВМ серии ЕС-1035 по программе, составленной на языке PL/1; постоянная установки имела значение 0,1929.

## Обсуждение результатов

По результатам потенциометрического титрования соответствующих растворов фтороводородной кислоты растворами исследуемых моноаминов построены интегральные и дифференциальные кривые титрования: каждая кривая графически усреднена. Примеры дифференциальных кривых титрования приведены на рис. 1–4. Установлено, что при титровании такими основаниями, как анилин, гексаметилентетрамин, пиридин и 2-метилпиридин, на интегральных кривых титрования наблюдается три перегиба, а на дифференциальных кривых – три максимума (рис. 1, 2) при соотношениях кислоты к основанию, равных 4 : 1, 2 : 1, 1 : 1. В данном случае форма кривых титрования и существование трех точек эквивалентности напоминают титрование многоосновных кислот со ступенчатой нейтрализацией или смеси кислот различной силы. Анализ кривых титрования растворов  $\text{HF}$  растворами оснований средней силы ( $pK_a < 8$ ) показывает, что протолитическое взаимодействие в таких системах осложнено, и фтороводородная кислота проявляет себя как «поликислота».

В случае оснований с  $pK_a > 8$  (рис. 3, 4) на дифференциальных кривых титрования проявляется только максимум при эквимолярном соотношении компонентов.

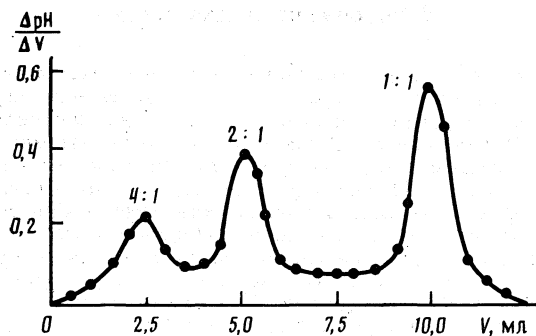


Рис. 1. Дифференциальная кривая титрования  $1 \cdot 10^{-1}$  М раствора фтороводородной кислоты  $1 \cdot 10^{-2}$  М раствором анилина в Ia

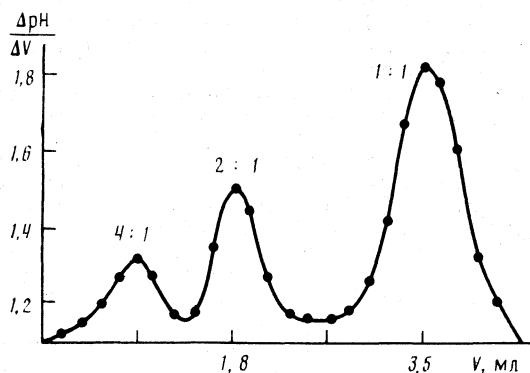
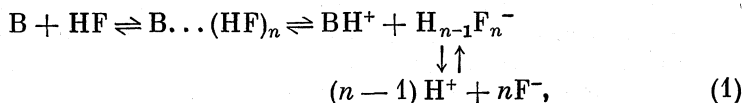


Рис. 2. Дифференциальная кривая титрования  $1 \cdot 10^{-1}$  М раствора фтороводородной кислоты 1 М раствором гексаметиленetetрамина в IIв

Указанные различия можно объяснить с позиций ассоциативно-диссоциативных свойств фтороводорода и кислотно-основных свойств его **жонно-молекулярных образований**. Так, в начальный момент титрования, в присутствии небольших количеств относительно слабо диссоциирующего основания ( $pK_a < 8$ ) и избытка HF идет процесс образования полигидрофторидных ионов с последующей их диссоциацией по схеме



где  $n=2, 4$ . Согласно (1), равновесное состояние в системе является совокупностью нескольких быстро сменяющих друг друга равновесных процессов, и потенциометрически фиксируются только продукты конечной диссоциации в определенных соотношениях. Важнейшим процессом в данной схеме считаем образование на первой стадии полимолекулярных линейных комплексов  $B \dots (HF)_n$ , в которых происходит перенос кислотных свойств по цепочке [11] и, как следствие, усиление кислотных свойств ассоциатов с последующей их диссоциацией. В дальнейшем при добавле-

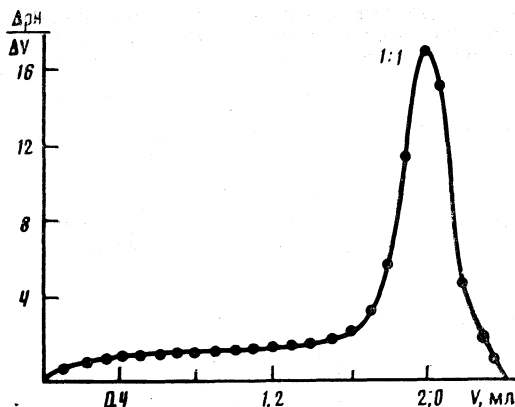


Рис. 3. Дифференциальная кривая титрования  $1 \cdot 10^{-2}$  М раствора фтороводородной кислоты  $5 \cdot 10^{-1}$  М раствором пиперидина в Ia

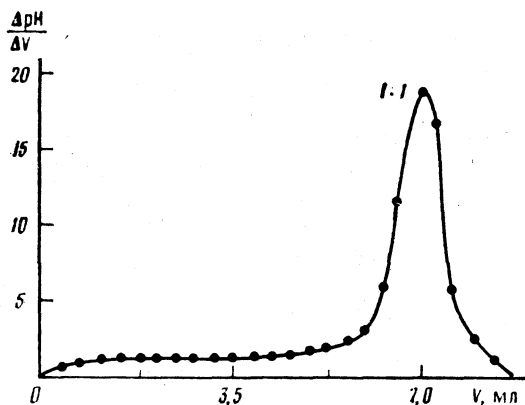
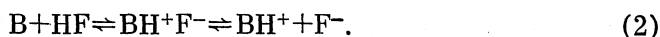


Рис. 4. Дифференциальная кривая титрования  $1 \cdot 10^{-1}$  М раствора фтороводородной кислоты  $5 \cdot 10^{-1}$  М раствором 4-аминопиридина в IIв

нии титранта и накоплении достаточного количества основания реакция (1) завершается полной нейтрализацией с образованием продукта эквимолярного состава, т. е.  $\text{ВН}^+\text{F}^-$ .

В то же время титрование  $\text{HF}$  высокоосновными моноаминами ( $\text{p}K_a > 8$ ) сопровождается образованием только фторидов соответствующих замещенных аммониев согласно схеме

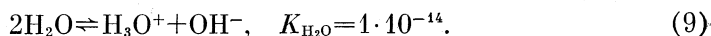
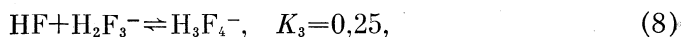
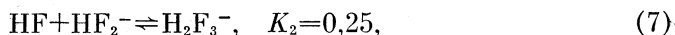
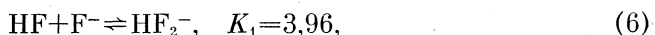
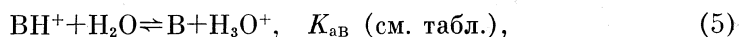
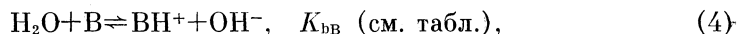
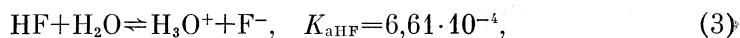


Для доказательства правомерности предлагаемого механизма взаимодействия  $\text{HF}$  с основаниями средней силы (схема (1)) и сильными (схема (2)) нами рассмотрены все конкурирующие равновесия, существующие в водных растворах  $\text{HF}$  в присутствии органического основания. В таких системах, наряду с равновесиями диссоциации кислоты, основания и растворителя, возможны реакции координации фторид-иона молекулами  $\text{HF}$ . Полная картина всех возможных равновесий в растворах  $\text{HF}$  и  $\text{В}$  может

**Константы диссоциации моноаминов и рассчитанные константы  
образования комплексов  $\text{ВН}^+\text{F}^-$  при 25° С**

Основание	$K_b$	$K_a$	$K_{\text{ВН}^+\text{F}^-}$
<b>Средней силы</b>			
Анилин	$3,80 \cdot 10^{-10}$	$2,63 \cdot 10^{-5}$	$2,51 \cdot 10^4$
Гексаметиленetetрамин	$1,35 \cdot 10^{-9}$	$7,41 \cdot 10^{-6}$	$8,92 \cdot 10^4$
Пиридин	$1,70 \cdot 10^{-9}$	$5,89 \cdot 10^{-6}$	$1,12 \cdot 10^2$
2-Метилпиридин	$9,30 \cdot 10^{-9}$	$1,07 \cdot 10^{-6}$	$6,18 \cdot 10^2$
<b>Сильные</b>			
Морфолин	$5,00 \cdot 10^{-6}$	$1,99 \cdot 10^{-9}$	$3,32 \cdot 10^5$
4-Аминопиридин	$1,29 \cdot 10^{-5}$	$7,76 \cdot 10^{-10}$	$9,78 \cdot 10^5$
Бензиламин	$2,18 \cdot 10^{-5}$	$4,37 \cdot 10^{-10}$	$1,51 \cdot 10^6$
Метиламин	$4,17 \cdot 10^{-4}$	$2,40 \cdot 10^{-11}$	$2,75 \cdot 10^6$
Октиламин	$4,47 \cdot 10^{-4}$	$2,24 \cdot 10^{-11}$	$2,95 \cdot 10^7$
Триэтиламин	$7,40 \cdot 10^{-4}$	$1,35 \cdot 10^{-11}$	$4,89 \cdot 10^7$
Диэтиламин	$8,50 \cdot 10^{-4}$	$1,17 \cdot 10^{-11}$	$5,64 \cdot 10^7$
Пиперидин	$1,62 \cdot 10^{-3}$	$7,58 \cdot 10^{-12}$	$8,72 \cdot 10^7$

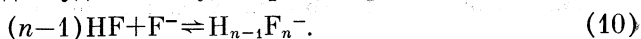
быть представлена следующими уравнениями:



Константы кислотной диссоциации HF при различных ионных силах, с учетом коэффициентов активности приводятся во многих литературных источниках, но, как правило, различия небольшие и порядок совпадает ( $10^{-4}$ ). Мы ограничились величиной, на которую чаще всего ссылаются в отечественной литературе ( $K_a = 6,61 \cdot 10^{-4}$ ;  $\text{p}K_a = 3,18$  [9]).

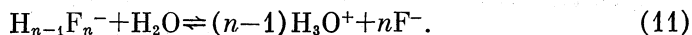
Константы основной ( $K_b$ ) и кислотной ( $K_a$ ) диссоциации для всех изученных оснований, в соответствии с проведенным нами делением их на две группы по характеру взаимодействия с HF, приводятся в таблице. Следует отметить, что состояние оснований средней силы ( $\text{p}K_a < 8$ ) в водном растворе описывается равновесием (5), так как сопряженные кислоты типа  $\text{ВН}^+$  являются достаточно сильными. Для высокоосновных аминов ( $\text{p}K_a > 8$ ) диссоциация протекает по уравнению (4), с образованием относительно слабых сопряженных кислот  $\text{ВН}^+$ .

При рассмотрении взаимодействия HF с В можно пренебречь равновесием диссоциации растворителя (9), так как константа равновесия этого процесса намного меньше соответствующих констант диссоциации кислотного или основного компонентов. И, наконец, равновесия (6)–(8), изученные в работе [12], степень протекания каждого из которых тесно связана с равновесием (3), для удобства будем рассматривать в общем виде



Таким образом, на основании приведенных рассуждений можно констатировать, что взаимодействие по схемам (1) или (2) связано не только с возможностью протекания каждой из реакций (3)–(8) соответственно ее константе равновесия, но и с относительной силой образующихся сопряженных пар, например, кислот HF и  $\text{ВН}^+$  или оснований В и  $\text{F}^-$ .

При взаимодействии HF с основаниями средней силы протонакцепторные способности сопряженных кислот  $\text{ВН}^+$  ( $pK_a=4\div 5$ ) и HF ( $pK_a=3,18$ ) оказываются соизмеримыми; поэтому равновероятны процессы (5) и (10). В последующем происходит диссоциация сложных анионных форм по уравнению



При взаимодействии HF с высокоосновными аминами сопряженное основание  $\text{F}^-$  ассоциирует с ионами  $\text{ВН}^+$ , а не молекулами HF. Косвенным доказательством преимущественного образования фторидов в системах HF с высокоосновными аминами, по сравнению с низкоосновными, могут служить рассчитанные нами по рекомендации [13] и приведенные в таблице константы образования комплексов  $\text{ВН}^+\text{F}^-$  ( $K_{\text{ВН}^+\text{F}^-} = K_{\text{аHF}}/K_{\text{авВ}^+}$ ). Как видно из таблицы, для оснований средней силы  $K_{\text{ВН}^+\text{F}^-}$  имеют порядок  $10^4\text{--}10^2$ , для высокоосновных аминов значения  $K_{\text{ВН}^+\text{F}^-}$  находятся в пределах  $10^5\text{--}10^7$ . Следовательно, в системах HF с высокоосновными аминами превалирует процесс образования фторидов (2). В то же время в системах с основаниями средней силы, наряду с образованием фторидов возможно образование полигидрофторидов, что фиксируется потенциметрически с равной вероятностью.

#### Список литературы

1. Чеботарев А. Н., Качан С. В. Состояние HF в водных и водно-органических системах. Одесса, 1987. 15 с. Деп. в УкрНИИТИ 06.02.87, № 636 Ук-87.
2. Чеботарев А. Н., Качан С. В., Борисюк Н. А., Харченко Л. П. Взаимодействие фтороводорода с некоторыми азотсодержащими органическими основаниями в водных, водно-этанольных и этанольных растворах. Одесса, 1988. 18 с. Деп. в УкрНИИТИ 27.09.88, № 2470 Ук-88.
3. Чеботарев А. Н., Качан С. В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1988. Т. 32. № 3. С. 11.
4. Чеботарев А. Н., Качан С. В. // Там же. 1988. Т. 32. № 5. С. 16.
5. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 519 с.
6. Альберг А., Сержент Е. Константы ионизации кислот и оснований. М.; Л.: Химия, 1964. 179 с.
7. Бейтс Р. Определение рН. Л.: Химия, 1968. С. 218.
8. Комарь Н. П. // Очерки современной геохимии и аналитической химии. М.: Наука, 1972. С. 604.
9. Комарь Н. П. // Журн. аналит. химии. 1975. Т. 30. № 3. С. 421.
10. Комарь Н. П. // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. № 3. С. 612.
11. Huong P. V., Couzi M. // J. Chim. Phys. 1970. Т. 67. № 11–12. P. 1994.
12. McTigue P., O'Donnell T. A., Verity B. // Austral. J. Chem. 1985. V. 38. № 12. P. 1797.
13. Мейтес Л. Введение в курс химического равновесия и кинетики. М.: Мир, 1984. С. 143.

Одесский государственный университет  
им. И. И. Мечникова

Поступила в редакцию  
11.IV.1990

УДК 546.161.04:547.23:543.257.1

© 1991 г.

*Чеботарев А. Н., Качан С. В.***ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ  
РАЗБАВЛЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ HF АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ  
ОРГАНИЧЕСКИМИ ОСНОВАНИЯМИ****II. ДИАМИНЫ**

Кислотно-основное взаимодействие разбавленных водных растворов HF с растворами диаминов изучено путем потенциометрического титрования с помощью стеклянного и фторидселективного электродов при постоянной ионной силе. Установлено влияние на условия образования и стехиометрию продуктов взаимодействия структурных особенностей диаминов и их природы.

В продолжение исследований взаимодействия разбавленных водных растворов HF с азотсодержащими органическими основаниями [1–3] проведено потенциометрическое титрование растворов HF растворами диаминов ( $B_2$ ). Взаимодействие в таких системах сопровождается образованием как продуктов нейтрализации одной или обеих аминогрупп, так и продуктов более высокой стехиометрии за счет образования полигидрофторидов замещенных диаммониев.

В данной работе возможности потенциометрического метода в исследовании кислотно-основного взаимодействия в системе  $HF - B_2 - H_2O$  расширены за счет рF-метрических измерений с использованием фторидселективного электрода.

**Экспериментальная часть**

Использовали водные растворы 1,2-фенилендиамина (1,2-ФДА), 1,3-фенилендиамина (1,3-ФДА), 1,4-фенилендиамина (1,4-ФДА), пиперазина, этилендиамина (ЭДА), 1,3-пропилендиамина (1,3-ПДА) и 1,6-гексаметилендиамина (1,6-ГМДА), приготовленные из очищенных перекристаллизацией или перегонкой (ЭДА и 1,3-ПДА) чистых веществ. Концентрации титрантов во всех случаях превышали концентрацию титруемого раствора в десять и более раз.

Титруемые растворы HF готовили из концентрированных растворов («ос. ч.»); концентрации  $1 \cdot 10^{-2}$  и  $2,5 \cdot 10^{-2}$  М устанавливали путем потенциометрического титрования с водородным электродом. рИон-метрические измерения проводили в строго изотермических условиях ( $25 \pm 0,1^\circ C$ ) с помощью иономеров ЭВ-74. Рабочими электродами служили стеклянный, ЭСЛ-43-07, и фторидселективный, ЭФ-VI, который отмывали перед началом работы до 380–400 мВ. Электродом сравнения во всех случаях являлся хлорсеребряный электрод, ЭВЛ-1МЗ. Для стандартизации рИон-метрических измерений использовали стандартные буферные растворы [4] и растворы NaF [5]. Потенциометрическое титрование проведено при постоянной ионной силе  $I$ , равной 0,1, создаваемой посредством внесения навесок фоновых солей NaCl и KCl («х. ч.»).

**Обсуждение результатов**

По результатам потенциометрического титрования растворов HF растворами диаминов для более четкого фиксирования точки эквивалентности, а также точек, соответствующих определенным концентрационным

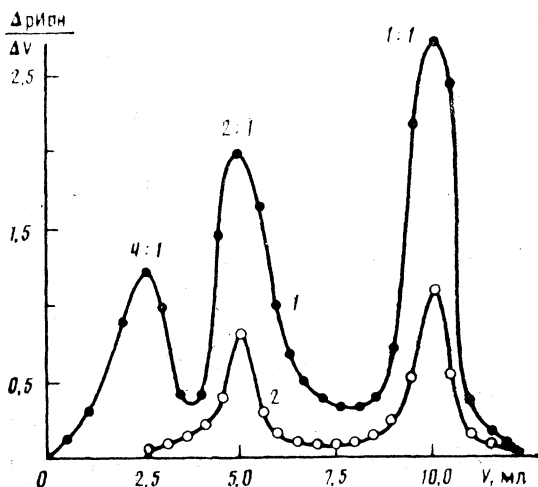


Рис. 1. Дифференциальные кривые титрования  $1 \cdot 10^{-2}$  М раствора HF раствором 1,4-ФДА: 1 — рН-метрическая ДКТ, 2 — рF-метрическая ДКТ

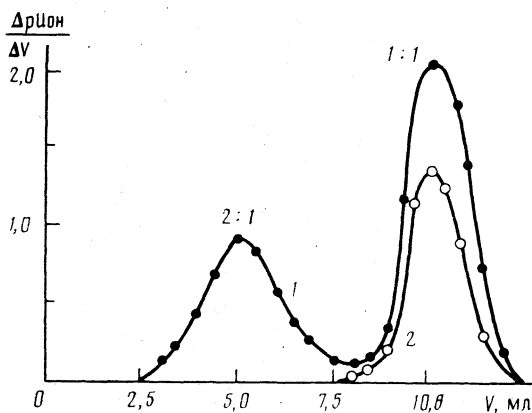


Рис. 2. Дифференциальные кривые титрования  $1 \cdot 10^{-2}$  М раствора HF раствором 1,3-ФДА: 1, 2 — см. рис. 1

отношениям  $c_{HF} : c_{B_2}$ , построены дифференциальные кривые титрования (ДКТ) в координатах  $\Delta pH / \Delta V - V_{B_2}$  и  $\Delta pF / \Delta V - V_{B_2}$ . На рис. 1–4 приведены примеры ДКТ  $1 \cdot 10^{-2}$  М растворов HF (кривые титрования  $2,5 \cdot 10^{-2}$  М растворов имеют аналогичный вид), а в таблице — концентрационные отношения  $c_{HF} : c_{B_2}$ , соответствующие максимумам на ДКТ. Последние мы связываем с существованием в растворе соединений определенной стехиометрии и их последующей диссоциацией с образованием полигидрофторидных ионов  $H_{n-1}F_n^-$  ( $n > 1$ ) и фторид-ионов.

Для выявления общих и отличительных особенностей кислотно-основного взаимодействия в системах HF —  $B_2$  —  $H_2O$  в зависимости от природы и структуры диаминов, а также более глубокого обсуждения и интерпретации полученных результатов исследуемые диамины сгруппированы по

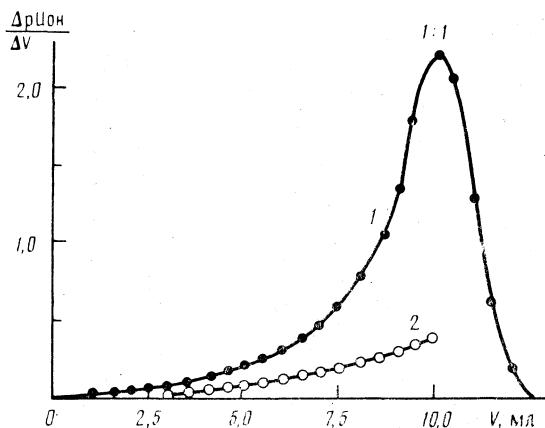


Рис. 3. Дифференциальные кривые титрования  $1 \cdot 10^{-2}$  М раствора HF раствором 1,2-ФДА: 1, 2 — см. рис. 1

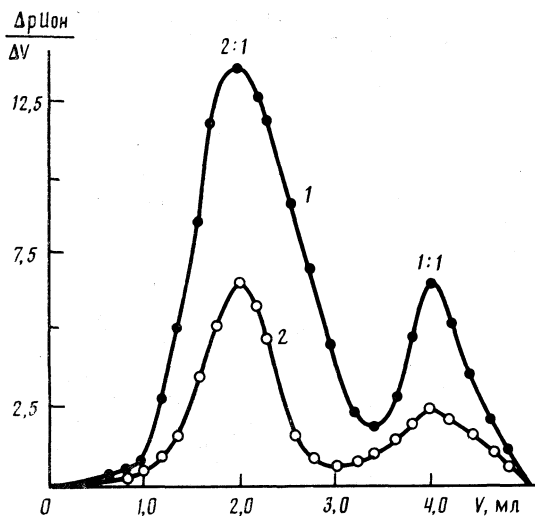


Рис. 4. Дифференциальные кривые титрования  $1 \cdot 10^{-2}$  М раствора HF раствором ЭДА: 1, 2 — см. рис. 1

числу наблюдаемых на ДКТ максимумов и соответствующим им отношениям  $c_{\text{HF}} : c_{\text{B}_2}$ .

К группе I отнесены пиперазин и 1,4-ФДА, на ДКТ которых наблюдаются три максимума разной интенсивности при  $c_{\text{HF}} : c_{\text{B}_2}$ , равных 4:1, 2:1, 1:1. Мы полагаем, что максимум при соотношении 4:1 отвечает образованию в условиях избытка HF, в начале титрования, симметричного гидрофторида соответственно уравнению



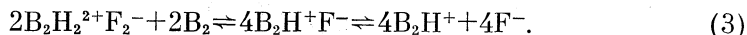
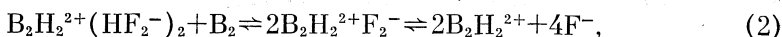
Дальнейшее добавление титранта приводит к эквимольной нейтрализации сначала обеих аминогрупп, а затем одной, о чем свидетельствуют



**Стехиометрия  $c_{\text{HF}} : c_{\text{B}_2}$  в системах  $\text{HF} - \text{B}_2 - \text{H}_2\text{O}$   
(СЭ и ФЭ – стеклянный и фторидселективный электроды)**

Группа	Диамины	$\text{p}K_{\text{a}}^{\text{I}}$ [6]	$\text{p}K_{\text{a}}^{\text{II}}$ [6]	$c_{\text{HF}} : c_{\text{B}_2}$	
				СЭ	ФЭ
I	Пиперазин	9,82	5,68	4 : 1, 2 : 1, 1 : 1	2 : 1, 1 : 1
	1,4-ФДА	6,08	3,29	4 : 1, 2 : 1, 1 : 1	2 : 1, 1 : 1
II	1,3-ФДА	4,88	2,65	2 : 1, 1 : 1	1 : 1
III	1,2-ФДА	4,47	2,10	1 : 1	
IV	ЭДА	10,09	7,00	2 : 1, 1 : 1	2 : 1, 1 : 1
	1,3-ПДА	10,62	8,64	2 : 1, 1 : 1	2 : 1, 1 : 1
	1,6-ГМДА	11,10	10,00	2 : 1, 1 : 1	2 : 1, 1 : 1

максимумы при соотношениях  $c_{\text{HF}} : c_{\text{B}_2}$ , равных 2 : 1 и 1 : 1. При этом в результате диссоциации продукта реакции (1) и в ходе последующего титрования образуются симметричный ( $\text{B}_2\text{H}_2^{2+}\text{F}_2^-$ ) и несимметричный ( $\text{B}_2\text{H}^+\text{F}^-$ ) фториды замещенных диаммониев согласно уравнениям



Приведенные уравнения (1)–(3) хорошо согласуются с общей схемой кислотно-основного взаимодействия  $\text{HF}$  с азотсодержащими органическими основаниями [3]. Как следует из полученных результатов, несмотря на заметное отличие величин  $\text{p}K_{\text{a}}^{\text{I}}$  и  $\text{p}K_{\text{a}}^{\text{II}}$  для рассматриваемых диаминиев (таблица), механизм кислотно-основного взаимодействия их с  $\text{HF}$  идентичен.

Предложенный механизм с равновероятным участием обеих аминогрупп подтвержден  $\text{pF}$ -метрическими измерениями. Известно, что фторидселективный электрод обратим только к  $\text{F}^-$ -иону и нечувствителен к полигидрофторидным ионам, типа  $\text{HF}_2^-$ ,  $\text{H}_2\text{F}_3^-$  и т. д. На дифференциальной  $\text{pF}$ -метрической кривой титрования проявляются только максимумы при соотношениях  $c_{\text{HF}} : c_{\text{B}_2}$ , равных 2 : 1 и 1 : 1, что согласуется с реакциями (2) и (3).

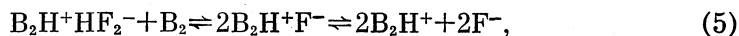
К группе II отнесен 1,3-ФДА, при титровании которым на  $\text{pH}$ -метрической ДКТ (рис. 2) наблюдаются два максимума при  $c_{\text{HF}} : c_{\text{B}_2}$ , равных 2 : 1 и 1 : 1, а на  $\text{pF}$ -метрической ДКТ – один при 1 : 1. Сопоставление этих двух кривых свидетельствует о том, что максимум при соотношении 2 : 1 не может быть объяснен с позиции равновероятной нейтрализации одновременно обеих аминогрупп с образованием симметричного фторида ( $\text{B}_2\text{H}_2^{2+}\text{F}_2^-$ ); так как на  $\text{pF}$ -метрической ДКТ отсутствует соответствующий максимум.

Однако, учитывая незначительную протоноакцепторную способность второй аминогруппы ( $\text{p}K_{\text{a}}^{\text{II}}=2,65$ ) и в то же время относительно удовлетворительную протоноакцепторную способность  $\text{F}^-$ -иона как сопряженного основания, мы не исключаем возможности реализации при соотношении 2 : 1 гидродифторида по уравнению



В определенной степени подтверждением такого механизма и может служить отсутствие на  $\text{pF}$ -метрической ДКТ максимума при соотношении

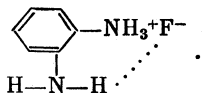
2:1. Последующее добавление 1,3-ФДА приводит к диссоциации продукта (4) и образованию несимметричного фторида ( $B_2H^+F^-$ ) при  $c_{HF} : c_{B_2}$ , равном 1:1, согласно уравнению



что и отражается в виде максимумов на рИон-метрических ДКТ.

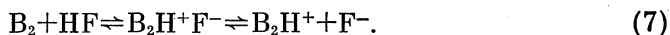
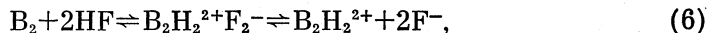
При титровании растворов HF раствором 1,2-ФДА (рис. 3), выделенного нами в группу III, на рН-метрической ДКТ наблюдается единственный максимум при соотношении 1:1, а рF-метрическая ДКТ представлена в виде возрастающей пологой кривой, обрывающейся при соотношении, равном 1:1. По нашему мнению, это может быть объяснено с учетом нескольких факторов: *орто*-эффектом, сопровождающимся образованием внутримолекулярной водородной связи между двумя аминогруппами, и довольно низкой протоноакцепторной способностью второй аминогруппы ( $pK_a^{II} = 2,10$ ).

В результате действия указанных факторов в конечном итоге реализуется слабодиссоциированный продукт состава 1:1, стабилизированный внутримолекулярной Н-связью. С нашей точки зрения, такой продукт может быть представлен следующим образом:



Совместный анализ полученных результатов для рассмотренных выше диаминов (I—III групп) позволяет сделать ряд обобщающих выводов, свидетельствующих о решающей роли соотносительной протоноакцепторной способности аминогрупп и структурных особенностей диаминов. Так, на первом этапе титрования, в условиях избытка HF, протонируются обе аминогруппы с образованием полигидрофторидов только в том случае, если  $pK_a^{II} \geq 3$  (I группа). В случае, если  $pK_a^{II} < 3$  (II и III группы), вторая аминогруппа не протонируется.

В группу IV вошли линейные алифатические диамины (ЭДА, 1,3-ПДА и 1,6-ГМДА), при титровании которыми на рИон-метрических ДКТ наблюдается одинаковое количество максимумов (таблица) при  $c_{HF} : c_{B_2}$ , равных 2:1 и 1:1 (рис. 4 — на примере ЭДА). Полученные результаты свидетельствуют о том, что на механизме кислотно-основного взаимодействия в системе  $HF - B_2 - H_2O$  в значительной степени сказывается высокая основность алифатических диаминов, имеющих близкие и достаточно высокие значения  $pK_a^I$  и  $pK_a^{II}$ . Последнее обстоятельство обуславливает брэнстедовский тип кислотно-основного взаимодействия в таких системах с образованием продуктов протонирования как обеих, так и одной аминогрупп с последующей диссоциацией согласно уравнениям



Таким образом, проведенные рИон-метрические измерения позволили установить влияние на характер взаимодействия и стехиометрию продуктов в системах  $HF - B_2 - H_2O$  относительной протоноакцепторной способности обеих аминогрупп, структурных особенностей и природы диамина.

### Список литературы

1. Чеботарев А. Н., Качан С. В., Борисюк Н. А., Харченко Л. П. Взаимодействие фтороводорода с некоторыми азотсодержащими органическими основаниями в водных, водно-этанольных и этанольных растворах. Одесса, 1988. 18 с. Деп. в УкрНИИНТИ 27.09.88, № 2470 Ук-88.
2. Чеботарев А. Н., Качан С. В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1988. Т. 32. № 3. С. 11.
3. Чеботарев А. Н., Качан С. В. // Там же. 1988. Т. 32. № 5. С. 16.
4. Бейтс Р. Определение рН. М.: Химия, 1968. С. 218.
5. Комарь Н. П., Логинова Л. П. Калибровка рF-метрической установки на солевых фонах. Харьков, 1976. 12 с.— Деп. в ВИНТИ 27.04.76, № 1671.
6. Альберт А., Серженг Е. Константы ионизации кислот и оснований. М.; Л.: Химия, 1964. 179 с.

Одесский государственный университет  
им. И. И. Мечникова

Поступила в редакцию  
11.IV.1990

УДК 532.783

© 1991 г.

*Бурмистров В. А., Александровский В. В., Койфман О. И.*

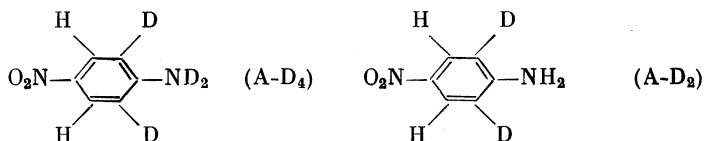
**ОРИЕНТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ  
С ВОДОРОДНОЙ СВЯЗЬЮ  
НЕМЕЗОМОРФНЫЙ КОМПОНЕНТ — ЖИДКИЙ КРИСТАЛЛ.  
НЕМАТИЧЕСКИЕ РАСТВОРЫ *n*-НИТРОАНИЛИНА**

Исследованы фазовые диаграммы и ориентационные свойства бинарных систем нематический жидкий кристалл — *n*-нитроанилин. Показано значительное влияние молекулярного строения жидкокристаллического растворителя на степень разрушающего воздействия протонодонорного немезогена и его параметр порядка, обусловленное различиями в структуре комплексов с водородной связью. Установлены мезоморфные проявления изотопии при замещении Н на D в аминогруппе немезоморфного компонента.

В работах [1–4] нами установлены разнообразные эффекты межмолекулярных водородных связей (ВС), проявляющиеся в ориентационных, мезоморфных и термодинамических характеристиках бинарных систем нематический жидкий кристалл (ЖК) — немезоморфное вещество (НМВ) протонодонорного характера. В качестве НМВ исследованы алифатические ОН-кислоты: уксусная кислота, нормальные спирты и их дейтероаналоги. Представляет интерес выяснить, насколько общим характером обладают установленные закономерности и распространяются ли они на НМВ иной химической природы.

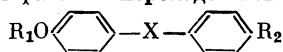
В связи с этим в настоящей работе исследованы нематические растворы ароматического немезогена, обладающего протонодонорными свойствами, — *n*-нитроанилина (А). Интерес к указанному НМВ обусловлен и тем, что оно представляет собой один из дихроичных красителей [5], применяемых для реализации электрооптического эффекта.

Принимая во внимание заметные трудности в интерпретации спектров ЯМР молекул, ориентированных в жидкокристаллической матрице, с целью их упрощения использовали частично дейтерированные образцы немезогенов:



В качестве растворителей использовали нематические производные бензилиденанилина, азобензола и цианодифенила (табл. 1), обладающие различными ориентационными и электронодонорными свойствами [1–4].

## Температуры фазовых переходов нематических ЖК



ЖК	R <sub>1</sub>	X	R <sub>2</sub>	T <sub>CN</sub> , K	T <sub>NI</sub> , K
II	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	CH=N	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	310	352,2
V	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	N=N	OCOC <sub>6</sub> N <sub>13</sub>	341	391,0
XII	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	—	CN	327	347,1

Таблица 2

 Параметры фазовых диаграмм ( $\beta$ , (мол. доли)<sup>-1</sup>) и коэффициенты  $\bar{a}$  растворов A=D<sub>4</sub> и A=D<sub>2</sub> в ЖК

ЖК	A=D <sub>4</sub>			A=D <sub>2</sub>	
	$\beta_N$	$\beta_I$	$\bar{a}$	$\beta_N$	$\beta_I$
II	0,75	0,60	0,34	0,69	0,57
V	0,39	0,33	0,61	0,35	0,33
XII	0,171	0,142	0,66	0,170	0,161

## Экспериментальная часть

Температуру нематико-изотропного фазового перехода измеряли визуальным методом при скорости изменения температуры 2 К/ч. Коэффициенты  $\beta_N$ ,  $\beta_I$  определяли путем линейной регрессии МНК с погрешностью 2%. Параметры порядка ЖК ( $S_1$ ) и НМВ ( $S_2$ ) измеряли из спектров ЯМР <sup>1</sup>H по методикам, описанным ранее. Погрешность измерения  $S_1$  — 5%,  $S_2$  — 3%.

*n*-Нитроанилин подвергали изотопному замещению путем обработки тяжелой водой в присутствии D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 170°С в течение 72 ч [6] и перекристаллизовывали из D<sub>2</sub>O. Степень изотопного замещения — 85% (анализ по спектрам ЯМР <sup>1</sup>H); A-D<sub>2</sub> получали из A-D<sub>4</sub> обработкой водой с одновременной перекристаллизацией. ЖК II, V перекристаллизовывали из этанола с последующим вакуумированием, ЖК XII использовали без дополнительной очистки.

## Обсуждение результатов

Одними из информативных характеристик воздействия НМВ на мезофазу нематического растворителя являются параметры фазовых диаграмм [7]:

$$\beta_N = -(dT^*/dx_2)_N; \quad \beta_I = -(dT^*/dx_2)_I,$$

где  $T^* = T/T_{NI}$ ,  $T_{NI}$  — температура нематико-изотропного перехода. Эти данные, представленные в табл. 2, указывают на чрезвычайно сильное влияние структуры мезоморфного растворителя на бинарные композиции с A-D<sub>4</sub>, причем наиболее разрушающее воздействие немезоген оказывает на мезофазу II.

Предполагая возможность осуществления межмолекулярных ВС и различную структуру комплексов ЖК — НМВ, следует получить инфор-

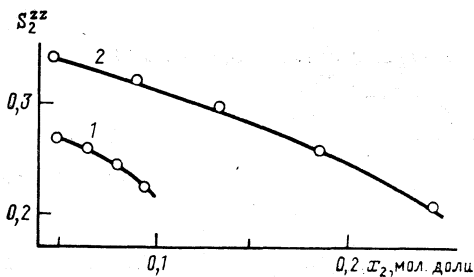


Рис. 1. Концентрационные зависимости параметра порядка длинной молекулярной оси  $A-D_i$  в НЖК II, при 318 К (1) и XII при 333 К (2)

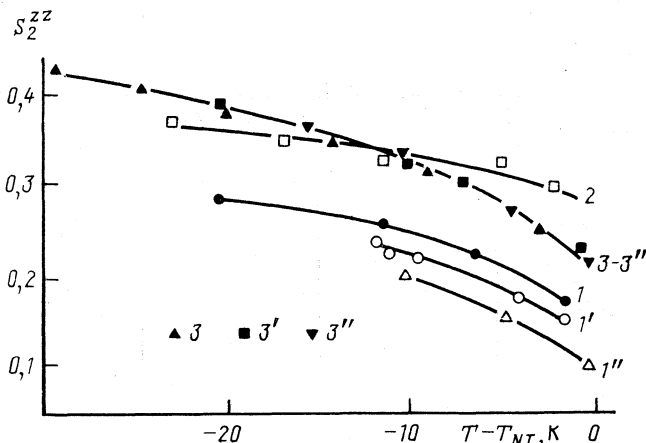


Рис. 2. Зависимости параметра порядка  $A-D_i$  от приведенной температуры в нематических ЖК (1-1' - II, 2 - V, 0,148 мол. д.; 3 - XII) при различных концентрациях мезогена: 1 - 0,05; 1' - 0,077; 1'' - 0,09; 2 - 0,148; 3 - 0,051; 3' - 0,137; 3'' - 0,189 мол. доли

мацию об ориентационной упорядоченности обоих компонентов бинарных систем.

На рис. 1 приведены концентрационные зависимости ориентационного параметра порядка длинной молекулярной оси ( $S_2^{zz}$ )  $A-D_i$  в ЖК II и XII. Из анализа зависимостей  $S_2^{zz}=f(x_2)$  следует, что для обоих ЖК в интервале концентраций мезогена 0,05–0,25 мол. доли они имеют обычный вид (в отличие от систем с  $CH_3COOH$ ) – с увеличением концентрации НМВ значение  $S_2^{zz}$  уменьшается в связи с разупорядочением матрицы ЖК. Это свидетельствует о преимущественно взаимопараллельном встраивании  $A-D_i$  в структуру ориентированного растворителя, но не дает возможности оценить присутствие иных ориентационных состояний НМВ.

Как было показано ранее [8], применение нормировки позволяет описать температурные зависимости  $S_2$  при любой концентрации мезогена одной кривой, причем это справедливо лишь при отсутствии специфических взаимодействий, изменяющих общую ориентационную ситуацию. Такой нормировкой служит представление данных в координатах  $S_2$  – приведенная температура ( $T-T_{NI}$ ), которая учитывает «удаленность» от температуры фазового перехода.

Как следует из данных, приведенных на рис. 2, в случае цианодифенила XII это условие выполняется, тогда как в смесях на основе II кривые

явно не аппроксимируются единой зависимостью. Аналогичное поведение отмечалось ранее и для  $S_2$  уксусной кислоты [1–4]. Все это позволяет предположить наличие второго упорядоченного состояния А, ориентация которого сильно отличается от взаимопараллельной с ЖК. Очевидно, что это комплекс А–ЖК.

Дополнительные данные могут быть получены при сравнении  $S_2$  в различных растворителях (рис. 2). Однако прямое сравнение  $S_2$  не совсем правомерно, поскольку не учитывает ориентационной упорядоченности растворителя, хотя известно, что именно матрица ЖК и определяет параметр порядка немезогена [8].

Полученные ранее данные [1–4] по степени ориентационной упорядоченности ЖК указывают на увеличение  $S_1$  в ряду XII < V < II в отличие от  $S_2^{zz}$  *n*-нитроанилина. В связи с этим нами рассчитаны коэффициенты ориентационной корреляции  $\bar{a} = S_2^{zz}/S_1$ , приведенные в табл. 2. Как свидетельствует анализ коэффициентов  $\bar{a}$ , в ЖК II они вдвое ниже по сравнению с полученными в V и XII, что подтверждает образование комплекса II–А с преимущественно взаимоперпендикулярным расположением А, приводящим к снижению суммарной упорядоченности немезогена. Это подтверждается и наиболее сильным разрушающим воздействием ПНА ( $\beta_N, \beta_I$ ) на мезофазу II вследствие такого поперечного встраивания НМВ.

Переходя к растворам А- $D_4$  в азобензоле V, следует отметить, что значительные стерические препятствия со стороны копланарной молекулы мезогена, очевидно, не позволяют последнему образовывать устойчивые комплексы с достаточно объемным протонодонором, о чем свидетельствуют высокие значения  $S_2^{zz}$ ,  $\bar{a}$  и более слабое воздействие на мезофазу. Достаточно высокая упорядоченность может быть обусловлена диполь-дипольными взаимодействиями сильнополярного А и плоской молекулы азобензола V, имеющего полярные фрагменты.

В то же время наименьшее разрушающее воздействие, оказываемое НМВ на мезофазу цианодифенила XII и высокие значения  $S_2^{zz}$  и  $\bar{a}$  (табл. 2, рис. 2), могут быть вызваны следующим. Отсутствие мостиковой группы электронодонорного характера в молекуле этого ЖК не дает возможности реализации ориентационного состояния с поперечным встраиванием немезогена. С другой стороны, взаимопараллельное встраивание может стабилизироваться как за счет диполь-дипольных взаимодействий с сильнополярными ЖК, так и за счет ВС, очевидно, хелатного типа, между *n*-нитроанилином и нитрильной группой ЖК. Такого типа взаимодействия, на наш взгляд, должны приводить к слабому разрушающему воздействию немезогена и высокой ориентационной упорядоченности добавки, что и наблюдается на практике.

Для подтверждения сделанных выводов необходим дополнительный эксперимент, независимо подтверждающий образование Н(D)-комплексов в исследованных системах. Ранее нами было показано [9], что таким свидетельством может служить наличие изотопного эффекта в мезоморфных, ориентационных и термодинамических характеристиках бинарных систем, связанного с усилением специфических взаимодействий в D-комплексе по сравнению с Н-комплексом [10].

Исследования фазовых диаграмм растворов изотопных аналогов (А- $D_4$  и А- $D_2$ ) показали (рис. 3, табл. 2), что замещение на протоны в аминогруппе НМВ приводит к ослаблению разрушающего воздействия на мезофазу II в полном соответствии с закономерностями изотопного эффекта спиртов и кислот и сделанными ранее выводами об образовании Н(D)-связей в исследованных системах. Следует отметить, что как и

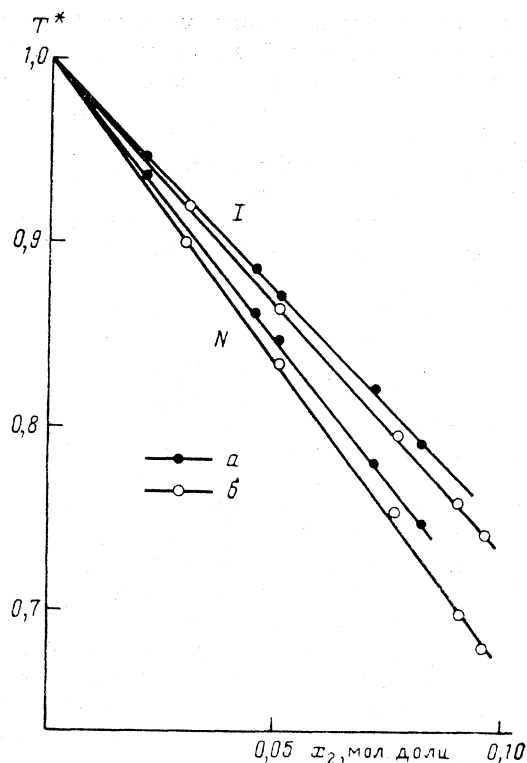


Рис. 3. Фрагменты фазовых диаграмм бинарных систем ЖК II – A-D<sub>2</sub> (а); ЖК II – A-D<sub>4</sub> (б)

в случае алифатических протонодоноров, заметный изотопный эффект проявляется в растворах A-D<sub>4</sub>(D<sub>2</sub>) в 4-этоксипбензилиден-4'-бутиланилине при формировании достаточно прочных H(D)-комплексов с поперечной ориентацией компонентов.

#### Список литературы

1. Бурмистров В. А., Александрыйский В. В., Койфман О. И. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 4. С. 967.
2. Бурмистров В. А., Александрыйский В. В., Койфман О. И. // Там же. 1989. Т. 63. № 5. С. 1219.
3. Бурмистров В. А., Александрыйский В. В., Койфман О. И. // Там же. 1989. Т. 63. № 5. С. 1223.
4. Бурмистров В. А., Александрыйский В. В., Койфман О. И. // Там же. 1989. Т. 63. № 6. С. 1642.
5. Тигон В. В., Иващенко А. В. // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1983. Т. 28. С. 56.
6. Миклухин Г. П. // Изотопы в органической химии. Киев: Изд-во АН УССР, 1961. С. 293.
7. Морачевский А. Г., Соколова Е. П. // Физическая химия. Современные проблемы // Под ред. Я. М. Колотыркина. М.: Химия, 1984. С. 77.
8. Леше А. А., Гранде С., Бородин П. М. и др. // Вестн. ЛГУ. 1975. № 22. Вып. 4. С. 45.
9. Бурмистров В. А., Александрыйский В. В., Щербакова О. А. и др. // Журн. физ. химии. В печати.
10. Рабинович И. В. // Влияние изотопии на физико-химические свойства жидкостей. М.: Наука, 1968. 308 с.



## СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 532.783

© 1991 г.

*Герасимов А. А., Савенков Ю. В.*

### АНИЗОТРОПНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И СТРУКТУРНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ В СИСТЕМЕ ФРАГМЕНТИРУЕМЫХ МОЛЕКУЛ

Предложены квантово-химические индексы фрагментирования сопряженных молекул и проведен их расчет для ряда потенциально мезогенных соединений. С использованием аддитивной схемы расчета межмолекулярного потенциала и приближения одночастичных функций распределения исследовано влияние заместителей на параметры ориентационного упорядочения мезоморфных структур.

Анизотропный парный межмолекулярный потенциал, рассматриваемый в микроскопических теориях структурного упорядочения молекулярных систем (молекулярные и жидкие кристаллы, пленки Ленгмюра — Блоджетт и т. п.), в наиболее общем случае может быть представлен в виде разложения по обобщенным сферическим функциям [1]

$$\Phi_{12} = \sum_{\lambda_1 \lambda_2 \lambda} \sum_{\mu_1 \mu_2} R_{\mu_1 \mu_2}^{\lambda_1 \lambda_2 \lambda}(r) \bar{\Theta}_{\mu_1 \mu_2 0}^{\lambda_1 \lambda_2 \lambda}(o_1, o_2, \mathbf{n}_r). \quad (1)$$

Здесь  $\mathbf{r} = \mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1$  — межмолекулярный вектор,  $o = \{\varphi, \theta, \psi\}$  — эйлеровы углы, определяющие ориентацию молекул,  $\bar{\Theta}_{\mu_1 \mu_2 0}^{\lambda_1 \lambda_2 \lambda}(o_1, o_2, o)$  — сферический инвариант

$$\bar{\Theta}_{\mu_1 \mu_2 0}^{\lambda_1 \lambda_2 \lambda}(o_1, o_2, o) = \frac{(-1)^\lambda}{(2\lambda + 1)^{1/2}} \sum_{m_1 m_2 m} (-1)^m C_{\lambda_1 - m_1, \lambda_2 - m_2}^{\lambda m} D_{m_1 \mu_1}^{\lambda_1}(o_1) D_{m_2 \mu_2}^{\lambda_2}(o_2) D_{m \mu}^\lambda(o), \quad (2)$$

$C_{\lambda_1 m_1, \lambda_2 m_2}^{\lambda m}$  — коэффициенты Клебша — Гордана,  $D_{m \mu}^\lambda(o) = e^{-im\varphi} d_{m \mu}^\lambda(\theta) e^{-i\mu\psi}$ ,  $D$ -функция Вигнера,  $d_{m \mu}^\lambda(\theta)$  — функция, выражающаяся через полиномы Якоби [2]. Установление взаимосвязи параметров, характеризующих структуру молекул и коэффициентов  $R_{\mu_1 \mu_2}^{\lambda_1 \lambda_2 \lambda}$ , осуществляется путем расчета конкретного типа межмолекулярного взаимодействия. Применительно к рассматриваемым молекулярным системам наиболее существенны дисперсионные, стерические и мультипольные взаимодействия. Извест-

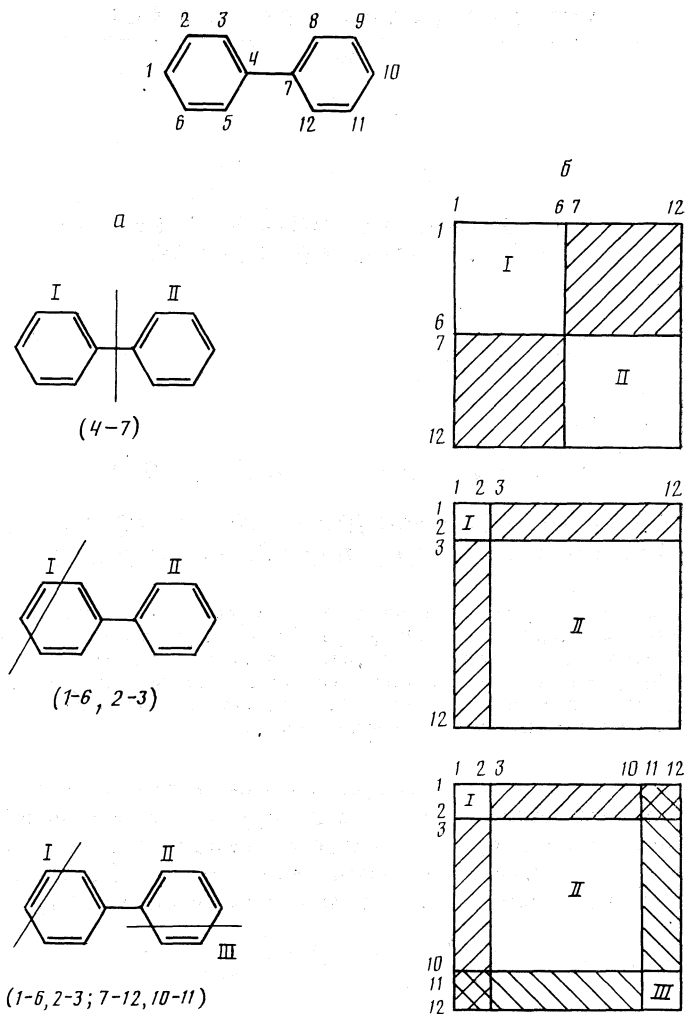


Рис. 1. Фрагментирование базовой молекулы бифенила; а — модельные структуры, б — блочная структура матрицы плотности

ные для этих типов взаимодействия методы расчета обладают рядом недостатков, в частности некорректностью применения мультипольного разложения на расстояниях, сравнимых с собственными размерами молекул в методах, основывающихся на использовании теории возмущений, а также значительные вычислительные трудности и невозможность представить результаты в аналитической форме при использовании квантово-химических и полуэмпирических методов [3].

В связи с этим весьма конструктивны приближенные методы расчета, в частности аналитический аналог аддитивных приближений — метод эффективных парных взаимодействий (ЭПВ) [4–7]. Так, в [6, 7] методом ЭПВ было получено выражение для потенциала взаимодействия анизометричных молекул в форме (1)–(2) и определена связь  $R_{\mu_1\mu_2}^{\lambda_1\lambda_2}$  с зависящими от особенностей пространственного строения молекул эле-

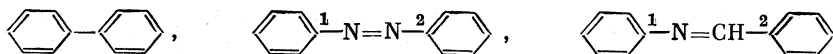
ментами молекулярных тензоров. Возможность проведения соответствующих расчетов определялась предположением о фрагментарном характере структуры молекул. Данное предположение хорошо известно и часто используется в различных квантово-химических методах расчета межмолекулярного взаимодействия (см. [3]). При этом, однако, остается открытым вопрос об определении принципов фрагментации и их реализации применительно к достаточно сложным, в том числе и сопряженным молекулярным структурам. Следует отметить, что выделение в структуре молекулы отдельных фрагментов (фрагментация молекул) является нетривиальной задачей. Образование молекулярных орбиталей приводит к геометрически сложному и вместе с тем достаточно однородному распределению электронной плотности, что затрудняет однозначное определение фрагмента, и выбор обычно определяется общей постановкой микроскопической задачи и (или) интуитивными представлениями о химической целостности внутримолекулярных групп.

В основу предлагаемого в настоящей работе метода фрагментации положено сравнительное исследование распределения электронной плотности нефрагментированной (базовой) молекулы и модельных молекулярных структур, получаемых путем комбинаторного фрагментирования (разбиения) базовой молекулы и анализа матрицы плотности базовой молекулы (рис. 1). При этом можно выделить два типа количественных критериев адекватности способа разбиения. В первом случае в качестве количественного критерия выбирается интеграл перекрывания волновых функций основного состояния базовой ( $\Psi_b^{(0)}$ ) и модельных ( $\Psi_m^0$ ) структур  $S = \langle \Psi_b^{(0)} / \Psi_m^{(0)} \rangle$ , характеризующий сходство распределений электронной плотности. Во втором — норма элементов варьируемых внефрагментных блоков (блоков перекрывания) базовой молекулы

$$N = \frac{1}{n} \sum_{hk'} P_{hk'}$$

( $P_{hk'}$  — элементы блока перекрывания,  $n$  — число элементов в блоке) характеризует перекрывание электронной плотности между фрагментами, т. е. в конечном итоге межфрагментарное взаимодействие.

В качестве объектов исследования были выбраны обычные для соединений, образующих жидкокристаллическую надмолекулярную структуру,  $\pi$ -сопряженные молекулярные блоки — бифенил, азобензол, азометин:



Фрагментирование  $\pi$ -сопряженных систем представляет особенный интерес в связи с их распространенностью, а также с тем, что известные квантово-химические модели (Амос и Криспиц, Салем и др.) (см. [3]), основывающиеся на учете локализации электронной плотности и, безусловно, корректные при фрагментировании  $\sigma$ -электронных систем в данном случае не являются адекватными. Кроме того, рассмотрение сопряженных систем позволяет ввести дополнительный критерий оценки фрагментирования, связанный с сопоставлением полной  $\pi$ -электронной энергии базовой и модельных структур

$$\Delta E_{\pi} = E_{\pi b} - E_{\pi m}, \quad E_{\pi} = \sum' \varepsilon_{\pi}$$

Модельные структуры фрагментирования бифенила и соответствующие им индексы фрагментирования

Структура *	S	N	$\Delta E_{\pi}$ , эВ	Структура *	S	N	$\Delta E_{\pi}$ , эВ
4-7	0,94	0,04	0,8	1-6, 2-3; 8-9, 10-11	0,43	0,11	7,9
8-9, 10-11	0,65	0,12	3,4	1-6, 4-5; 7-12, 10-11	0,47	0,10	6,05
7-12, 10-11	0,66	0,23	3,5	2-3, 4-5, 7-12, 8-9	0,45	0,13	7,6
7-12, 8-9	0,66	0,10	3,4	1-6, 4-5, 8-9, 10-11	0,47	0,10	7,3
4-7, 7-12, 10-11	0,53	0,10	5,7	2-3, 4-5, 8-9, 10-11	0,44	0,13	7,6
4-7, 7-12, 8-9	0,53	0,22	5,7	2-3, 4-5, 7-12, 8-9	0,46	0,23	6,9

\* Указаны связи (нумерацию атомов и примеры такого обозначения структур см. рис. 1), которые разрываются при данном фрагментировании.

Таблица 2

Модельные структуры фрагментирования азобензола и азометина и индексы фрагментирования

Структура *	S	N	$\Delta E_{\pi}$ , эВ	Структура *	S	N	$\Delta E_{\pi}$ , эВ
Азобензол				Азометин			
2	0,92	0,04	0,89	1	0,94	0,04	0,82
1,2	0,86	0,07	1,77	2	0,93	0,10	0,87
				1,2	0,88	0,06	1,64

\* Указаны связи, которые рвутся при фрагментировании.

$\sum'$  — сумма по заполненным молекулярным орбиталям,  $\epsilon_{\pi}$  — энергия заполненной молекулярной орбитали.

Расчеты волновых функций и энергетического спектра исследуемых соединений, а также установление вида матрицы плотности проводились в рамках стандартного приближения Паризера — Патра — Попла (ССП МО ЛКАО) [8]. Разбиение на фрагменты осуществлялось путем приравнивания нулю резонансных интегралов, соответствующих разрываемым связям. В качестве возможных вариантов фрагментирования рассматривались химически корректные, т. е. те, при которых не происходит разрушения граничных структур, приводящего к образованию радикальных состояний, далеких по химическим свойствам от исходного синглетного состояния.

Для математической реализации модели были приняты следующие значения параметров оператора Хартри — Фока:  $\beta = -2,4$  эВ — резонансный интеграл между соседними атомами,  $W_{\text{C}} = -11$  эВ,  $W_{\text{N}} = -20$  эВ — потенциалы ионизации,  $\gamma_{\text{C}} = 11$  эВ,  $\gamma_{\text{N}} = 13$  эВ — одноцентровые кулоновские интегралы соответствующих атомов. Результаты расчетов приведены в табл. 1, 2. Выбор оптимального способа фрагментирования проводился путем минимизации отклонения индексов модельных структур от значений аналогичных индексов базовой молекулы ( $\min(1-S)$ ,  $\min N$ ,  $\min \Delta E_{\pi}$ ).

Анализ значений индексов фрагментирования для наиболее подробно исследованной молекулы бифенила позволяет отметить некоторые существенные для дальнейшего рассмотрения закономерности. Прежде всего — зависимость значений индексов от числа разрываемых связей и корреляция индексов в рамках выбранного способа разбиения. Оптимальный способ разбиения бифенила — по центральной связи ( $S=0,94$ ,  $N=0,04$ ,  $\Delta E_{\pi}=0,8$  эВ) — представляется наиболее очевидным и с точки зрения общих представлений о структуре и свойствах молекул. На основании данных, полученных для бифенила, при фрагментировании азобензола и азометина варианты, связанные с разрезанием бензольных колец, уже не рассматривались. Полученные значения индексов характеризуются отмеченными выше закономерностями.

Предлагаемый метод поиска наиболее адекватного способа фрагментирования молекул может быть использован при построении своего рода «молекулярного конструктора», позволяющего моделировать сложные молекулярные структуры и оценивать степень приближения модели к реальным соединениям.

Необходимо отметить, что настоящему рассмотрению свойственны все приближения и ограничения метода ССП МО ЛКАО. Дальнейшее развитие метода предполагает выход за рамки ограничений настоящей модели, а также формирование банка данных по индексам фрагментирования наиболее распространенных мезогенных соединений.

Приведенные выше соображения и модельные расчеты фрагментированных молекулярных систем до некоторой степени являются обоснованием корректности применения метода ЭПВ, развитого в настоящее время до состояния, позволяющего исследовать отдельные аспекты взаимосвязи пространственного строения молекул и макроскопических свойств образуемых ими структур [7]. Рассмотрим в качестве примера изменение параметров ориентационного упорядочения в жидкокристаллических структурах при введении в первичную молекулу объемных анизотричных  $\pi$ -сопряженных заместителей (рис. 2). Соединения такого типа представляют значительный интерес и интенсивно исследуются в настоящее время [9, 10].

В приближении среднего поля энергетические параметры ориентационного псевдопотенциала

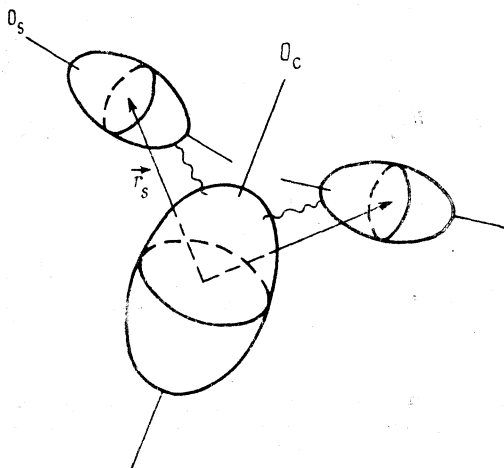


Рис. 2. Геометрические параметры модельной молекулы

$$U(\vartheta, \psi) = \sum_{\Lambda} \sum_{\mu_1 \mu_2} v_{\mu_1 \mu_2}^{\Lambda} \langle D_{0\mu_1}^{\Lambda}(\vartheta, \psi) \rangle D_{0\mu_2}^{\Lambda}(\vartheta, \psi) \quad (3)$$

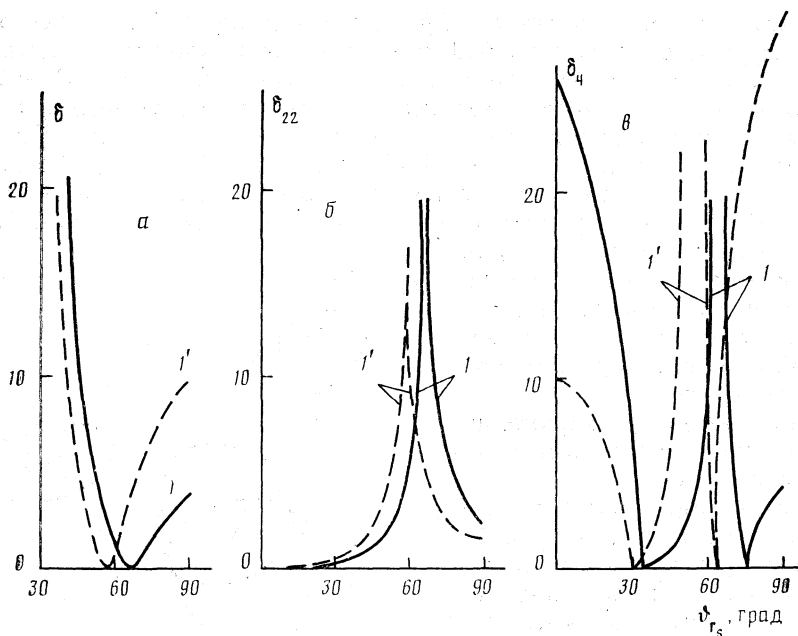


Рис. 3. Зависимости параметров псевдопотенциала  $\delta$  (а),  $\delta_{22}$  (б),  $\delta_4$  (в) от полярной координаты радиус-вектора заместителя  $\theta_{r_s}$  при  $\theta_s=0$  (I) и  $90^\circ$  (I');  $w=1$ ,  $r_0=20$  Å,  $r_s=25$  Å,  $\rho_{c\parallel}=30$  Å,  $\rho_{c\perp}=8$  Å,  $\rho_{s\parallel}=20$  Å,  $\rho_{s\perp}=8$  Å

определяются интегральным соотношением

$$v_{\mu_1\mu_2}^\Lambda = \frac{(-1)^\Lambda}{(2\Lambda+1)^{1/2}} 4\pi\rho \int_{r_0}^{\infty} R_{\mu_1\mu_2}^{\Lambda\Lambda_0}(r) r^2 dr. \quad (4)$$

Используя фрагментарное разделение исследуемой молекулы ( $\alpha$  — индекс фрагмента) представим  $v_{\mu_1\mu_2}^\Lambda$  ( $\Lambda=2,4$ ,  $\mu_1, \mu_2=0\pm 2$ ) в виде [7]

$$v_{00}^2 = v_{2n} r_0^{-4} \left[ \sum_{\alpha} (\Delta_{\alpha}^2 d_{00}^2(\vartheta_{\alpha}) + 5r_{\alpha}^2 d_{00}^2(\vartheta_{r_{\alpha}})) \right]^2,$$

$$v_{20}^2 = v_{2n} r_0^{-4} \left[ \sum_{\alpha} (\Delta_{\alpha}^2 d_{00}^2(\vartheta_{\alpha}) + 5r_{\alpha}^2 d_{00}^2(\vartheta_{r_{\alpha}})) \right] \times$$

$$\times \left[ \sum_{\alpha} (\Delta_{\alpha}^2 d_{20}^2(\vartheta_{\alpha}) \cos 2\varphi_{\alpha} + 5r_{\alpha}^2 d_{20}^2(\vartheta_{r_{\alpha}}) \cos 2\varphi_{r_{\alpha}}) \right], \quad (5)$$

$$v_{22}^2 = v_{2n} r_0^{-4} \left[ \sum_{\alpha} (\Delta_{\alpha}^2 d_{20}^2(\vartheta_{\alpha}) \cos 2\varphi_{\alpha} + 5r_{\alpha}^2 d_{20}^2(\vartheta_{r_{\alpha}}) \cos 2\varphi_{r_{\alpha}}) \right]^2,$$

$$v_{00}^4 = w_{2n} r_0^{-8} \left[ \sum_{\alpha} (\Delta_{\alpha}^4 d_{00}^4(\vartheta_{\alpha}) + \frac{35}{3} r_{\alpha}^4 d_{00}^4(\vartheta_{r_{\alpha}}) + \frac{14}{3} \Delta_{\alpha}^2 r_{\alpha}^2 \times \right.$$

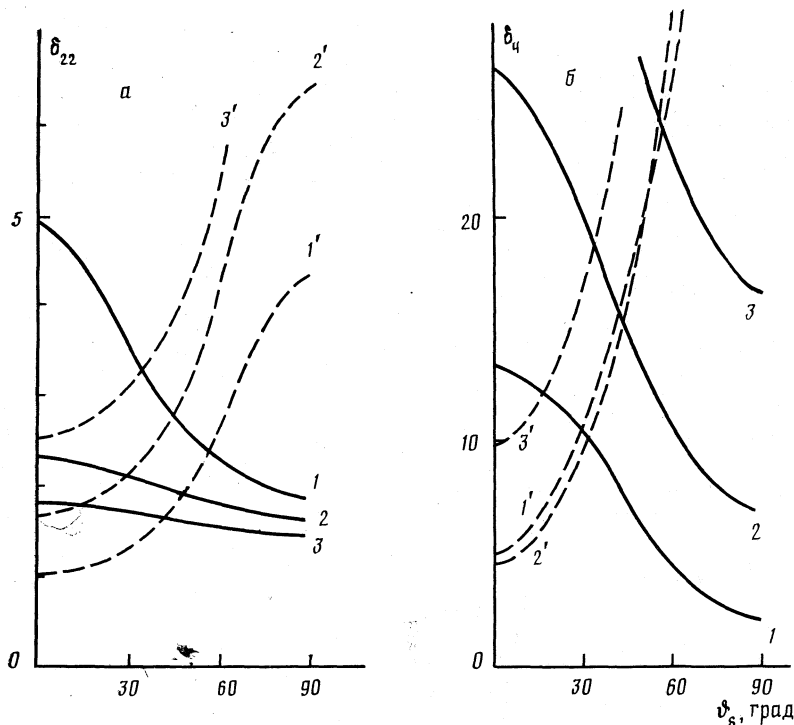


Рис. 4. Зависимости параметров псевдопотенциала  $\delta_{22}$  (а),  $\delta_4$  (б) от полярной координаты заместителя  $\vartheta_s$ ;  $r_s=20$  (1, 1'), 25 (2, 2') и 30 Å (3, 3'); а -  $v_{rs}=90$  (1-3) и  $55^\circ$  (1'-3'), б -  $v_{rs}=0$  (1-3) и  $90^\circ$  (1'-3'); остальные параметры см. рис. 1

$$\times [3d_{\infty}^2(\vartheta_{r_\alpha})d_{00}^2(\vartheta_{r_\alpha}) + d_{20}^2(\vartheta_\alpha)d_{20}^2(\vartheta_{r_\alpha})\cos 2(\varphi_\alpha - \varphi_{r_\alpha})] ]^2.$$

Здесь  $v_{2n}$ ,  $w_{2n}$  ( $w_{2n}/v_{2n} \sim 1$ ) — энергетические параметры, характеризующие тип межмолекулярного взаимодействия ( $n=3$  — дисперсионное притяжение,  $n=6$  — стерическое отталкивание),  $r_0$  — радиус с первой координатной сферы.  $r_\alpha = \{r_\alpha, \vartheta_{r_\alpha}, \varphi_{r_\alpha}\}$  и  $o_\alpha = \{\varphi_\alpha, \vartheta_\alpha, o\}$  — радиус-вектор и эйлеровы углы, определяющие положение и ориентацию фрагментов в системе координат, связанной с осями симметрии высшего порядка незамещенной молекулы,  $\Delta_\alpha = (\rho_{\alpha\parallel}^2 - \rho_{\alpha\perp}^2)^{1/2}$  — параметр анизотропии фрагмента, параметры  $\rho_{\alpha\parallel}$  и  $\rho_{\alpha\perp}$  определяют область локализации электронной плотности в продольном и поперечном к полярной оси фрагмента направлениях (предполагается аксиальная симметрия фрагмента).

Расчет безразмерных параметров  $\delta = v_{20}^2/v_{00}^2$  (незамещен.),  $\delta_{22} = v_{20}^2/v_{00}^2 = v_{22}^2/v_{20}^2$  и  $\delta_4 = v_{00}^4/v_{00}^2$ , характеризующих соответственно изменение анизотропного энергетического параметра псевдопотенциала при введении заместителей, молекулярную двухосность и дисперсию ориентационной функции распределения, показывает их существенную зависимость от переменных, определяющих положение и ориентацию заместителей (рис. 3, 4). Область аномально больших значений параметров псевдопотенциала  $\delta_{22}$  и  $\delta_4$  соответствует молекулярным конфигурациям, при которых происходит переориентация полярной оси и анизотропия псевдопотенциала слабо выражена ( $\delta \approx 0$ ). Необходимая молекулярная

геометрия может быть реализована в *орто*-, *мета*-замещенных соединениях при определенном соотношении параметров анизотропии фрагментов. Несмотря на схематичность рассматриваемой молекулярной модели отмеченные аномалии представляют определенный интерес, так как характеризуют тенденцию к значительному отклонению соотношения параметров псевдопотенциала от обычно принимаемых в среднеполюсовом приближении микроскопической теории жидкокристаллического состояния ( $\delta_4, \delta_{22} \ll 1$ ) [11, 12]. Так, например, для «+»-образных мезогенных 2,6-дизамещенных полиэфиров [13] с учетом реальной конфигурации молекул значения параметров псевдопотенциала равны соответственно  $\delta = 0,686$ ,  $\delta_{22} = 0,763$ ,  $\delta_4 = 19,915$ .

Установленная в рамках настоящего подхода зависимость параметров псевдопотенциала от особенностей молекулярной стереохимической конфигурации формально относится к структурно жестким молекулам. Тем не менее полученные результаты легко могут быть обобщены и для случая конформационно подвижных молекул, например при отнесении значений параметров и переменных, характеризующих анизотропию, расположение и ориентацию фрагментов к структуре конформеров и использовании для статистического описания приближения конформационной смеси.

Предлагаемый подход может оказаться весьма полезным при эмпирических расчетах спектральных и электрофизических характеристик сложных органических молекул, так как симметрия фрагментов, очевидно, более высокая, чем симметрия молекул, может быть учтена точно, а также для расчета межмолекулярного взаимодействия и структурного упорядочения полимерных и биологических макромолекул.

В заключение авторы выражают благодарность членам Киевского городского семинара по жидким кристаллам за участие в обсуждении результатов.

#### Список литературы

1. Blum L., Torruella A. J. // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. № 1. P. 303.
2. Варшалович Д. А., Москалев А. Н., Херсонский В. К. Квантовая теория углового момента. Л.: Наука, 1975. 436 с.
3. Каплан И. Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М.: Наука, 1982. 312 с.
4. Варшалович Д. А., Херсонский В. К., Шибанов Ю. А. // ЖЭТФ. 1976. Т. 70. № 4. С. 1204.
5. Schroder H. // J. Chem. Phys. 1977. V. 67. № 5. P. 1953.
6. Герасимов А. А. // Укр. физ. журн. 1982. Т. 27. № 9. С. 1314.
7. Герасимов А. А., Штифанюк П. П. // Хим. физика. 1988. Т. 7. № 12. С. 1609.
8. Современная квантовая химия. Т. 1./Под ред. О. Синаноглу. М.: Мир, 1968. 342 с.
9. Tinh N. H., Destrade C., Levelut A. M., Malthete J. // J. Phys. (Fr.). 1986. V. 47. № 4. P. 553.
10. Тигров В. В., Иващенко А. В. // Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева. 1983. Т. 28. № 2. С. 176.
11. Humphries R. L., James P. G., Luckhurst G. R. // J. Chem. Soc. Farad. Trans. II. 1972. № 6. P. 1031.
12. Luckhurst G. R., Zannoni C., Nordio P. L., Segre V. // Mol. Phys. 1975. V. 30. № 5. P. 1345.
13. Malthete J., Lieber L., Levelut A. M., Galerne Y. // Comp. rend. Acad. Sci. Paris. 1986. V. 303. Ser. II. № 12. P. 1073.

Поступила в редакцию  
5.III.1990



УДК 539.194

© 1991 г.

*Ермилов А. Ю., Немухин А. В., Степанов Н. Ф.*

## К ОПИСАНИЮ ВЕРТИКАЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ МОНОГАЛОГЕНИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В РАМКАХ МОДЕЛЬНЫХ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ

Предложен модифицированный вариант модели кристаллического поля для описания вертикальных электронных спектров молекул моногалогенидов переходных молекул. Метод сводится к вычислению энергетических уровней системы в приближении эффективного остоного потенциала, причем использован отталкивательный потенциал кулоновского вида, моделирующий влияние аниона галогена. Установлено, что для молекул  $\text{CrF}$  и  $\text{CrCl}$  порядок расположения низших состояний, полученный в модельном расчете и с помощью неэмпирического подхода КВ — НИК, в основном совпадают.

Описание низколежащих электронных состояний молекул типа  $\text{MX}$  ( $\text{M}$  — атом переходного металла,  $\text{X}$  — галоген) представляет значительный интерес в квантовой химии. Спектр этих систем характеризуется большим количеством энергетических уровней вблизи основного электронного состояния, что обусловлено малой разностью энергий  $3d$ -,  $4s$ - и  $4p$ -орбиталей атома металла. Экспериментальные исследования молекул переходных элементов связаны с рядом серьезных трудностей; литературные данные об этих системах малочисленны и достаточно разрозненны. Для решения данной задачи на качественном и полуколичественном уровнях мы хотим предложить модельный подход, основу которого составляет приближение кристаллического поля (КП).

В рамках теории кристаллического поля (ТКП) полагают, что нижняя часть электронного спектра системы  $\text{MX}$  обусловлена в основном возбуждениями, локализованными на атоме металла. В молекулах этого типа связь  $\text{M}-\text{X}$  имеет преимущественно ионный характер, т. е. для низших электронных состояний молекулы характерна высокая степень разделения зарядов. Спектр и некоторые другие характеристики  $\text{MX}$  описывают, заменяя их на аналогичные величины для системы катиона  $\text{M}^+$ , расположенного в поле точечного отрицательного заряда (ТОЗ) единичной величины, которое моделирует влияние аниона галогена. Расстояние между катионом  $\text{M}^+$  ( $R$ ) совпадает с длиной связи  $\text{M}-\text{X}$  в исходной системе.

Традиционная схема реализации приближения КП состоит в следующем: в базисе волновых функций, собственных для гамильтониана свободного катиона  $\text{M}^+$ , рассчитываются матричные элементы оператора, описывающего электростатическое взаимодействие электронов металла с ТОЗ. Затем матрица диагонализуется, вычисляются собственные векторы и энергии электронных состояний системы. Указанный подход наиболее прост для систем с одним электроном: в этом случае базис представляет собой набор одноэлектронных функций. Так, в приближении валентных электронов ТКП применена для расчета энергий низших электронных состояний и дипольных моментов молекул моногалогенидов щелочно-зе-

мельных металлов [1], причем получено удовлетворительное согласие с экспериментальными данными. В настоящей работе рассмотрено применение ТКП в нашей задаче и приведены результаты применения модели к изучению спектров молекул  $\text{CrF}$  и  $\text{CrCl}$ .

### Модель кристаллического поля для молекул переходных элементов

Описание спектров переходных элементов в рамках ТКП имеет две характерные особенности. Во-первых, системы типа  $\text{TiCl}$ ,  $\text{VF}$ ,  $\text{CrF}$  и др. содержат несколько электронов, которые не могут быть включены в орбитали при использовании валентного приближения. В связи с этим возникает проблема перехода к многоэлектронной задаче. Во-вторых, учитывая малочисленность экспериментальных данных для указанных молекул, трудно оценить, насколько адекватно ТКП воспроизводит реальные спектры. Таким образом, следует использовать какой-либо косвенный критерий качества приближения КП, выбрав за «эталон сравнения» данные неэмпирического расчета. Рассмотрим оба этих обстоятельства.

Переход к многоэлектронной задаче сильно усложняет расчетную схему ТКП. В работе [2] изложен алгоритм вычисления энергий электронных состояний молекулы  $\text{LaF}$  (система с двумя валентными электронами), причем в модельный гамильтониан добавлен член, учитывающий корреляцию электронов — оператор межэлектронного взаимодействия. Главная сложность вычислительной процедуры, по сравнению с одноэлектронной задачей, состоит в построении правильных по спину и орбитальному моменту двухэлектронных базисных функций и последующем расчете матричных элементов гамильтониана. Отметим, что математические формулы для вычисления матричных элементов, которые удается сделать относительно компактными для двухэлектронной задачи, становятся слишком громоздкими при обобщении алгоритма на молекулы, содержащие 3, 4 и более электронов. Характерен также быстрый рост размерности базиса при фиксированном наборе исходных АО с увеличением числа электронов.

По-видимому, легче всего обойти эти затруднения, если воспользоваться стандартным подходом к решению многоэлектронного уравнения Шредингера. Для нашей задачи мы хотим применить процедуру конфигурационного взаимодействия с учетом одно- и двукратных возбуждений по отношению к набору исходных конфигураций (КВ — НИК) на основе канонических хартри-фоковских МО модельной системы катиона металла, расположенного в электростатическом поле ТОЗ. Таким образом, реализуется традиционный алгоритм неэмпирического расчета: выбор базиса АО, вычисление молекулярных интегралов, решение уравнений Хартри — Фока — Рутана, построение пространства активных МО, отбор конфигураций и, наконец, нахождение энергий низших состояний методом КВ. В приближении КП модифицируется часть расчетной схемы, связанная с вычислением молекулярных интегралов и выбором базисного набора. В данном варианте базисные функции помещаются только на атом металла; на другом центре, отвечающем галогену, расположено «ядро» с зарядом  $-1$ .

Отсутствие АО на одном из центров существенно упрощает задачу расчета интегралов, поскольку не требуется вычисления двухцентровых двухэлектронных интегралов, причем величины одноцентральных двухэлектронных интегралов постоянны для фиксированного базиса, в частности, не зависят от заряда лиганда и от расстояния до него. Данный

подход можно рассматривать как молекулярный расчет с использованием эффективного остоного потенциала специального вида. Отличие от стандартного приближения псевдопотенциала обусловлено отсутствием базисных АО на одном из атомов, пренебрежением нелокальной частью эффективного потенциала, а также тем, что локальная компонента описывает отталкивательное взаимодействие.

Проанализируем проблему оценки качества модели. Поскольку мы не можем воспользоваться экспериментальными данными в качестве эталона для сравнения, следует проводить сопоставления с результатами неэмпирического расчета. Чтобы нивелировать расхождения, возникающие при использовании различных расчетных схем, мы предлагаем применить вычислительную процедуру, максимально близкую к изложенному варианту ТКП, т. е. проводить «эталонный» расчет в рамках метода КВ — НИК, причем набор базисных функций, помещаемых на атом металла, для обоих подходов одинаков. Следует также предусмотреть корреляционные соотношения между МО при формировании пространства активных орбиталей.

Ниже мы приводим результаты расчетов, иллюстрирующих применение подхода к описанию вертикальных электронных спектров молекул переходных элементов на примере CrF и CrCl.

### **Расчеты энергий низших электронных состояний молекул CrF и CrCl в рамках приближения КП и сопоставление с результатами неэмпирических подходов**

Расчет энергий низколежащих состояний в рамках предложенного подхода сводится к использованию стандартной процедуры КВ — НИК для вычисления энергетического спектра катиона хрома в кристаллическом поле, описываемым эффективным потенциалом кулоновского вида. Спектр данной системы рассчитан при расстояниях металл — ТОЗ, равных 3,2 и 4,0 а. е.; рассмотрен также случай свободного катиона хрома. Вычисления проведены с использованием базиса АО слейтеровского типа, центрированных на атоме Cr. Базис состоит из минимального набора орбиталей, за исключением  $3d$ -функций, для которых использовано двухэкспонентное представление. Параметры базисных функций взяты из работы [3]. В набор добавлены также орбитали  $4p$ -типа (с той же экспонентой, что и у  $4s$ ), поскольку в ряде расчетов было показано, что отсутствие этих функций качественно влияет на вычисление спектра.

Полученные результаты сопоставлены с расчетами вертикального электронного спектра молекул CrF ( $R=3,2; 4,0$  а. е.) и CrCl ( $R=4,0$  а. е.) в рамках неэмпирического подхода КВ — НИК. Следует отметить, что расчет энергетических уровней катиона хрома в поле ТОЗ моделирует спектр как молекулы CrF ( $R=4,0$  а. е.), так и молекулы CrCl ( $R=4,0$  а. е.). Поскольку спектры обеих систем, вообще говоря, различны, то можно полагать, что модельный расчет будет описывать лишь общие тенденции в структуре спектров. При расчете молекул CrX использован базис АО, в котором набор функций, помещаемых на атом хрома, совпадает с базисом модельного расчета. На атоме галогена выбран одноэкспонентный базис АО согласно справочнику [4], дополненный набором  $p$ -функций с меньшей экспонентой.

Расчеты показывают, что основное состояние всех рассматриваемых систем (включая свободный катион  $Cr^+$ , если проводить классификацию типов симметрии в рамках точечной группы  $C_{\infty v}$ ) описывается термом

${}^6\Sigma^+$  с доминирующей конфигурацией  $\dots n\sigma^1 m\pi_{\pm}^1 m\pi_{\pm}^1 1d_{\pm}^1 1d^1$ , где  $n$  и  $m$  равны соответственно 9 и 4 — для молекулы  $\text{CrF}$ , 11 и 5 — для  $\text{CrCl}$  и 6 и 3 — для системы  $\text{Cr}^+ - \text{ТОЗ}$ .

В пространство активных орбиталей для расчета методом КВ — НИК включены следующие МО:  $n\sigma$ ,  $(n+1)\sigma$ ,  $(n+2)\sigma$ ,  $(n+3)\sigma$ ,  $m\pi_{\pm}$ ,  $(m+1)\pi_{\pm}$ ,  $(m+2)\pi_{\pm}$ ,  $1d_{\pm}$  (12 МО) — для молекул  $\text{CrX}$  и  $n\sigma$ ,  $(n+1)\sigma$ ,  $(n+2)\sigma$ ,  $m\pi_{\pm}$ ,  $(m+1)\pi_{\pm}$ ,  $1d_{\pm}$  (9 МО) — для системы  $\text{Cr}^+ - \text{ТОЗ}$ . В эти МО, взятые из решения уравнений Хартри — Фока — Рутана для основного состояния  ${}^6\Sigma^+$ , с большими весами входят  $3d$ -,  $4s$ - и  $4p$ -функции валентной оболочки хрома и диффузные функции, относящиеся к атому галогена.

Выполнены также расчеты систем  $\text{CrX}$  с использованием базисного набора, не содержащего АО  $4p$ -типа на атоме хрома и при другом составе активного пространства МО в которое входят орбитали  $(n-1)\sigma$ ,  $n\sigma$ ,  $(n+1)\sigma$ ,  $(n+2)\sigma$ ,  $(m-1)\pi_{\pm}$ ,  $m\pi_{\pm}$ ,  $(m+1)\pi_{\pm}$ ,  $1d_{\pm}$  (всего 12 МО), соответствующие  $3d$ -,  $4s$ - АО хрома и  $p$ -функциям валентной и диффузной оболочки атома X. Хотя результаты этих расчетов не могут быть использованы для достоверного определения спектра, некоторые характеристики можно применить для оценки точности приближения КП.

В ходе расчета удается выделить ряд моментов, косвенно указывающих на подобие спектров молекул  $\text{CrX}$  и катиона  $\text{Cr}^+$  в поле эффективного потенциала КП.

1. МО для систем  $\text{CrX}$  имеют преимущественно одноцентровый характер, т. е. большинство занятых и низших виртуальных МО легко отнести лишь к одному из атомов.

2. Орбитальные энергии МО, которые можно отнести к атому хрома (для систем  $\text{CrX}$ ), близки по величине к соответствующим орбитальным энергиям МО модельной системы. Аналогичное утверждение можно сформулировать относительно коэффициентов разложения таких МО по базису.

3. Низколежащие состояния молекул  $\text{CrX}$  (в пределах 0—0,2 а. е.) практически не связаны с возбуждениями аниона галогена, т. е. конфигурации, входящие с большими весами в волновые функции этих состояний, сохраняют замкнутую оболочку  $(n-1)\sigma^2(m-1)\pi_{\pm}^4$  иона  $\text{X}^-$ , а орбитали  $(n+2)\sigma$ ,  $(m+1)\pi_{\pm}$  остаются незанятыми. Данный результат получен с применением базиса АО, не содержащего  $4p$ -функций на атоме металла.

Результаты расчета энергий низших состояний молекул  $\text{CrF}$  и  $\text{CrCl}$  в рамках неэмпирического и модельного подходов в интервале 0—0,15 а. е. приведены в таблице. Отметим довольно хорошее качественное согласие. Хотя в данных модельного расчета встречается инверсное расположение энергетических уровней, общая структура спектров описывается правильно; можно даже делать вывод о количественном воспроизведении величин некоторых энергий переходов.

Обратим внимание на следующее обстоятельство: помимо описания порядка расположения энергетических уровней при фиксированном межъядерном расстоянии стоит рассмотреть изменение вертикального спектра при изменении расстояния металл — галоген. В частности, приближение КП правильно описывает смену терма первого возбужденного состояния при увеличении межъядерного расстояния — от  ${}^4\Sigma^+$  при 3,2 а. е. к  ${}^6\Sigma^+$  при 4,0 а. е. Это свидетельствует об аналогии результатов, полученных в приближении КП и неэмпирическими методами в относительно широкой области значений  $R$  и соответственно о возможности расчета вертикального спектра при различных межъядерных расстояниях. Вопрос о гра-

**Энергии низколежащих электронных состояний (а. е.) молекул  
CrF и CrCl, определенные в приближении эффективного  
потенциала кристаллического поля (КП) и неэмпирическим  
методом КВ – НИК**

Терм	КП	CrF	Терм	КП	CrF	CrCl
$R=3,2$ а. е.			$R=4,0$ а. е.			
1 $X^6\Sigma^+$	0,0	0,000	1 $X^6\Sigma^+$	0,0	0,000	0,000
1 $^4\Sigma^+$	0,029	0,036	2 $^6\Sigma^+$	0,050	0,031	0,063
1 $^6\Pi$	0,032	0,057	1 $^6\Pi$	0,056	0,040	0,072
1 $^6\Delta$	0,050	0,084	1 $^6\Delta$	0,066	0,060	0,080
1 $^4\Pi$	0,063	0,080	1 $^4\Sigma^+$	0,080	0,033	0,080
2 $^6\Sigma^+$	0,063	0,077	1 $^4\Pi$	0,087	0,067	0,092
1 $^4\Delta$	0,083	0,105	1 $^4\Delta$	0,099	0,078	0,100
1 $^4\Sigma^-$	0,107	0,110	2 $^4\Sigma^+$	0,116	0,117	0,131
2 $^4\Sigma^+$	0,120	0,116	1 $^4\Sigma^-$	0,135	0,109	0,118
2 $^4\Pi$	0,124	0,130	2 $^4\Pi$	0,137	0,118	0,128
1 $^2\Sigma$	0,126	0,132	2 $^4\Sigma^-$	0,145	0,150	0,143
2 $^2\Sigma$	0,138	0,139	3 $^4\Pi$	0,149	0,142	0,150
3 $^4\Pi$	0,150	0,147				

ницах применимости модели КП требует дальнейшего изучения; при  $R \rightarrow 0$  и  $R \rightarrow \infty$  приближение теряет физическую основу. Отметим также, что потенциальные кривые в рамках ТКП воспроизвести не удастся, так как доминирующий вклад в энергию взаимодействия ионов  $Cr^+$  и  $X^-$  вносит электростатическое притяжение (вклад  $1/R$ ).

### Обсуждение результатов

Анализ результатов расчетов спектров в рамках описанного подхода показывает применимость приближения КП для предсказания качественных особенностей спектров молекул переходных металлов. По-видимому, можно расширить возможности модели эффективного потенциала кристаллического поля путем модификации исходного метода. Так, в ряде работ предприняты попытки улучшения модели КП: добавление в модельный гамильтониан членов, учитывающих вклады точечного диполя [1], поляризационного взаимодействия [5], релятивистских поправок [1, 2]. Можно было предложить использование некулоновского эффективного потенциала, моделирующего влияние аниона галогена на спектр свободного катиона металла. Подбор параметров упомянутого эффективного потенциала позволит ввести явное отличие при расчетах различных моногалогенидах переходных металлов (CrF, CrCl, CrBr).

Следует упомянуть, что при построении моделей для расчета молекул переходных металлов мы в большинстве случаев лишены возможности проводить сопоставления с экспериментальными данными. Поэтому все численные оценки в данной задаче носят приближенный характер. В связи с этим модель кристаллического поля представляет интерес, так как позволяет делать полезные качественные заключения о структуре спектров молекул  $d$ -элементов при небольших вычислительных затратах.

### Список литературы

1. Rice S. F., Martin H., Field R. W. // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. P. 5023.
2. Shell H., Dulick M., Field R. W. // Ibid. 1987. V. 87. P. 2898.
3. Bernardo L. A. G., Sordo J. A. // Ibid. 1986. V. 85. P. 1475.
4. Clementi E., Roetti C. // At. Data Nucl. Data Tables. 1974. V. 14. P. 177.
5. Topping T., Ernst W. E., Kandler J. // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. P. 4927.

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

Поступила в редакцию  
10.IV.90

УДК 539.192

© 1991 г.

Сафонов А. А., Багатурьянц А. А.

ПРИМЕНЕНИЕ НЕЛОКАЛЬНОГО ПСЕВДОПОТЕНЦИАЛА Ag  
В МОЛЕКУЛЯРНЫХ РАСЧЕТАХ

Нелокальный квазирелятивистский *sd*-псевдопотенциал Ag использован для расчета малых Ag-содержащих молекул. Методом ССП рассчитаны потенциальные кривые основных электронных состояний AgH, Ag<sub>2</sub> и Ag<sub>2</sub><sup>+</sup>; полученные спектроскопические постоянные хорошо согласуются с данными полноэлектронных расчетов методом ССП. Методом КВ рассчитан вертикальный спектр Ag<sub>2</sub>, согласующийся с имеющимися для некоторых состояний экспериментальными и расчетными данными. Предсказаны энергии возбуждения для шести электронных состояний Ag<sub>2</sub>.

Электронное строение малых кластеров Ag<sub>n</sub> представляет большой интерес в связи с проблемами формирования центров скрытого изображения в галогенсеребряных фотографических материалах [1]. Неэмпирические расчеты электронных состояний подобных сложных систем значительно облегчаются при использовании тех или иных форм основных псевдопотенциалов. Кроме того, они могут служить основой для построения псевдопотенциалов ионов, необходимых при моделировании кристаллического окружения.

Немногочисленные полноэлектронные расчеты молекул AgH [2–5] и Ag [4, 6] представляют интерес главным образом как реперные точки для калибровки псевдопотенциалов. Опубликованы результаты большого числа расчетов Ag-содержащих молекул с использованием полулокальных псевдопотенциалов (см., например, [7–12]).

Данные об использовании нелокальных псевдопотенциалов Ag в молекулярных расчетах практически отсутствуют. Параметры квазирелятивистских неэмпирических нелокальных *sd*- и *spd*- (для валентных оболочек  $4d^{10}5s^1$  и  $4p^64d^{10}5s^1$  соответственно) псевдопотенциалов Ag впервые получены в работе [13]. Там же эти псевдопотенциалы использованы для расчета спектроскопических постоянных основных электронных состояний молекул AgH и Ag<sub>2</sub>. Аналогичные псевдопотенциалы с несколько отличающимися значениями параметров приведены в [14].

Проблема практической применимости псевдопотенциалов в расчетах кластеров Ag<sub>n</sub> и кристаллических структур типа Ag<sub>n</sub>/AgHal требует в первую очередь проверки того, насколько хорошо эти псевдопотенциалы воспроизводят положения энергетических уровней Ag-содержащих молекул. Подобная проверка была основной целью настоящей работы. Нелокальный *sd*-псевдопотенциал Ag из [14] использован для расчета потенциальных кривых основных электронных состояний молекул AgH, Ag<sub>2</sub> и Ag<sub>2</sub><sup>+</sup> и вертикального спектра Ag<sub>2</sub>.

Пробные расчеты атома Ag с параметрами псевдопотенциала и базисных функций Клобуковского [13] не позволили воспроизвести приведенные в [13] значения полной и орбитальных энергий, что, по-видимому,

Спектроскопические постоянные  $Ag_2$ ,  $AgH$  и  $Ag_2^+$ 

Метод	$R_e, \text{Å}$	$\omega_e, \text{см}^{-1}$	Метод	$R_e, \text{Å}$	$\omega_e, \text{см}^{-1}$	Метод	$R_e, \text{Å}$	$\omega_e, \text{см}^{-1}$
$Ag_2$			$AgH$			$Ag_2^+$		
НПП ССП	2,78	141	НПП ССП	1,73	1488	НПП ССП	3,11	84
ПЭР ССП [3]	2,79	131	ПЭР ССП [3]	1,77	1475	ППП ССП [8]	3,02	96
ПЭР ССП [6]	2,77	134	ПЭР ССП [4]	1,76	1490	ППП КВ [8]	2,92	107
ППП ССП [8]	2,76	145	ДФХ [2]	1,70	—	ППП КВ [7]	2,92	93
ППП КВ [6]	2,58	178	ППП ССП [10]	1,71	1575			
ППП МП4 [10]	2,52	186	ППП МП4 [10]	1,63	1687			
Опыт [19]	2,47	192	РМ КВ [5]	1,62	1711			
			Опыт [20]	1,62	1760			

Обозначения: НПП — нелокальный псевдопотенциал, ПЭР — полноэлектронный расчет, ППП — полулокальный псевдопотенциал, РМ КВ — релятивистский метод КВ, ДФХ — метод Дирака — Хартри — Фока.

указывает на наличие опечаток в таблицах параметров псевдопотенциала либо валентного базиса в [13]. При использовании параметров псевдопотенциала Сакаи [14] результаты расчета атома  $Ag$  в точности совпали с приведенными в [14] значениями.

*Спектроскопические постоянные  $AgH$ ,  $Ag_2$  и  $Ag_2^+$ .* Потенциальные кривые основных состояний  $AgH$ ,  $Ag_2$  и  $Ag_2^+$  рассчитаны ограниченным методом самосогласованного поля (ССП) с помощью модифицированной версии программы GAUSSIAN-80, позволяющей работать с нелокальными псевдопотенциалами [15]. Основу валентного базиса  $Ag$  составил рекомендованный Сакаи [14] набор гауссовых функций ( $6s5d$ ). Для расчета потенциальных кривых методом СПП он был сгруппирован в  $[3s2d]$  и дополнен поляризационной  $p$ -функцией. Базис на  $H$  включал набор Даннинга — Хэя [16], также дополненный поляризационной  $p$ -функцией. Таким образом, базис включал наборы  $(6s1p5d)/[3s1p2d]$  на  $Ag$  и  $(4s1p)/[2s1p]$  на  $H$ .

В окрестностях минимумов потенциальные кривые аппроксимированы полиномами четвертой степени и по формулам Данхэма определены спектроскопические постоянные. В табл. 1 полученные нами равновесные межъядерные расстояния  $R_e$  и колебательные частоты  $\omega_e$   $Ag_2$ ,  $Ag_2^+$  и  $AgH$  сопоставлены с различными теоретическими и экспериментальными значениями этих величин.

Наибольший интерес представляет сопоставление полученных нами значений с данными полноэлектронных расчетов тем же методом (методом СПП). Отклонения для  $Ag_2$  и  $AgH$  не превышают  $0,01$ – $0,04 \text{ Å}$  в  $R_e$  и  $10$ – $15 \text{ см}^{-1}$  в  $\omega_e$ , что указывает на способность нелокальных псевдопотенциалов Сакаи [14] обеспечить описание геометрических параметров молекул и потенциальных поверхностей в целом. Полученные нами равновесные межъядерные расстояния  $AgH$  хорошо согласуются также и с результатами релятивистского расчета методом Дирака — Хартри — Фока.

Прямое сопоставление полученных нами значений с экспериментальными данными неправомерно, поскольку в наших расчетах методом СПП не учтены корреляционные поправки. Данные табл. 1 показывают, что учет корреляционных поправок путем перехода от метода СПП к методу конфигурационного взаимодействия (КВ) и теории возмущений Медлера — Плессета четвертого порядка (МП4) существенно приближают гео-

ретические значения к экспериментальным. Полученные нами значения спектроскопических постоянных  $Ag_2^+$  также достаточно хорошо согласуются с имеющимися литературными данными.

*Возбужденные состояния  $Ag_2$ .* Возбужденные состояния  $Ag_2$  рассчитаны методом конфигурационного взаимодействия с помощью программы SPUSH [17], дополненной возможностью использовать нелокальные псевдопотенциалы [18]. Все расчеты проведены при фиксированном межъядерном расстоянии 2,78 Å.

Для ряда рассмотренных нами состояний в доминирующие в волновых функциях конфигурации входят молекулярные орбитали, построенные из  $5p$ -орбиталей атома Ag, и следовательно, набор  $p$ -функций базиса должен обеспечивать их описание. Для построения такого набора был проведен пробный расчет состояния  $^2P$  атома Ag. В базис был включен широкий набор  $p$ -функций с экспоненциальными параметрами, приближенно образующими геометрическую прогрессию. Экспоненциальные параметры  $p$ -функций не оптимизировались. Были отобраны пять  $p$ -функций, вклады которых в  $5p$ -орбиталь Ag превышали 0,01. Эти коэффициенты были использованы при построении сгруппированных функций. Набор  $d$ -функций при расчете возбужденных состояний был полностью сгруппирован. Результирующий базис имел вид  $(6s5p5d)/[3s2p1d]$ .

Набор молекулярных орбиталей состоял из двух частей: занятых орбиталей  $Ag_2$ , полученных методом ССП, и собственных функций фокиана  $Ag_2^+$  в базисе виртуальных орбиталей  $Ag_2$ . Ограничения существующей версии программы SPUSH позволяют использовать не более 17 активных орбиталей. В связи с этим  $\delta$ -орбитали во всех конфигурациях были дважды занятыми и возбуждения с них не учитывались. Фактически, при отсутствии виртуальных  $\delta$ -орбиталей для всех рассмотренных состояний не учитывались двукратные возбуждения с  $\delta$ -орбиталей, энергетические вклады которых для различных состояний близки между собой и поэтому неучет их не должен существенно изменить разности энергий.

Для построения списка конфигураций использована реализованная в программе SPUSH процедура отбора конфигураций по понижению энергии низшего состояния данной симметрии (или усредненной энергии нескольких низших состояний, если в дальнейшем предполагается расчет нескольких состояний данного типа симметрии) при добавлении данной конфигурации к нескольким исходным конфигурациям.

Программа SPUSH позволяет проводить расчеты методом КВ в базисе не более 200 конфигураций. В данном случае это ограничение не было существенным, поскольку для отбрасываемых конфигураций величина критерия отбора (понижения энергии) составляла  $\sim 10^{-5}$  а.е. Таким образом, основным ограничением проведенных расчетов методом КВ было использовано лишь 17 активных орбиталей и неучет возбуждений с  $\delta$ -орбиталей.

Полученные энергии 11 электронных состояний  $Ag_2$  и основного состояния  $Ag_2^+$  приведены в табл. 2 и сопоставлены с результатами расчета Бапа [7] с использованием полулокального псевдопотенциала. Следует отметить, что нами рассчитаны значения энергий вертикальных электронных переходов, тогда как в работе [7] для всех состояний, кроме  $^3\Sigma_u$  приведены энергии адиабатических переходов. Этот факт, однако, не может служить источником значительных расхождений, так как по данным [7] потенциальные кривые всех рассмотренных состояний в области равновесных межъядерных расстояний являются весьма пологими.

Из данных табл. 2 видно, что нелокальный и полулокальный псевдо-



Значения  $\Delta E$ , эВ, для возбужденных состояний  $Ag_2$ 

Состояние	КВ *	КВ [7]	Опыт	Состояние	КВ *
$Ag_2$				$Ag_2$	
$X^1\Sigma_g$	0	0	0	$2^1\Sigma_g$	3,91
$3^3\Sigma_u$	1,16	1,35		$1^1\Pi_g$	4,24
$3^3\Pi_u$	2,60	2,72		$3^3\Pi_g$	4,38
$1^1\Sigma_u$	2,66	2,59	2,85 [20]	$2^3\Sigma_u$	4,57
$1^1\Pi_u$	3,79	3,83		$2^3\Pi_u$	4,78
				$2^1\Sigma_u$	4,83
$Ag_2^+$					
$X^2\Sigma_g$	6,08	6,17	6,50 [21]		

\* Результаты, полученные в настоящей работе.

потенциалы обеспечивают близкое описание возбужденных состояний  $Ag_2$ . Рассчитанные значения энергии близки также к имеющимся экспериментальным данным для энергии возбуждения состояния  $1^1\Sigma_u$  и потенциала ионизации  $Ag_2$ . Для шести электронных состояний  $Ag_2$  предсказаны энергии возбуждения.

Авторы благодарят М. В. Алфимова за поддержку работы.

#### Список литературы

1. Hamilton J. F. // Adv. Phys. 1988. V. 37. № 4. P. 359.
2. Lee Y. S., McLean A. D. // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. № 1. P. 735.
3. McLean A. D. // Ibid. 1983. V. 79. № 7. P. 3392.
4. Martin R. L. // Ibid. 1983. V. 87. № 5. P. 750.
5. Hess B. A., Chandra P. // Physica Scripta. 1987. V. 36. P. 412.
6. Shim I., Ginderish K. A. // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. № 6. P. 2903.
7. Bash H. // J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. № 16. P. 4657.
8. Ross B., Ermler W. C. // J. Phys. Soc. 1985. V. 89. № 24. P. 5202.
9. Hay P. J., Martin R. L. // J. Chem. Phys. 1985. V. 83. № 10. P. 5174.
10. Martin R. L. // Ibid. 1987. V. 86. № 9. P. 5027.
11. Stoll P., Fuentealba P., Dolg M. et al. // Ibid. 1983. V. 79. № 11. P. 5532.
12. Walch S. P., Bauschlicher C. W., Langhoff S. R. // Ibid. 1986. V. 85. № 10. P. 5900.
13. Klobukowski M. // J. Comput. Chem. 1983. V. 4. № 3. P. 350.
14. Sakai Y., Miyoshi E., Klobukowski M., Husinaga S. // Ibid. 1987. V. 8. № 3. P. 226; P. 256.
15. Кузьминский М. Б. Неэмпирические квантово-химические расчеты поверхностных интермедиагов реакций CO и CO<sub>2</sub> с водородом на оксидных медноцинковых катализаторах: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1988.
16. Dunning T. H. (Jr.), Hay P. J. // Modern Theoretical Chemistry. N. Y.: Plenum Press, 1977. V. 3. P. 1.
17. Пуньшев В. И., Симкин В. Я., Сафонов А. А. и др. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1983. Т. 24. № 1. С. 38.
18. Петрова М. И., Аникин Н. А., Багатурьянц А. А., Казанский В. Б. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 12. С. 3264
19. Brown C. M., Ginter M. L. // J. Mol. Spectrosc. 1978. V. 69. № 1. P. 25.
20. Huber K. P., Hertzberg G. Constants of Diatomic Molecules. N. Y.: van Nostrand, 1979.
21. Baetzold R. C. // Photogr. Sci. and Eng. 1973. V. 17. № 1. P. 78.

Академия наук СССР  
Институт химической физики  
им. Н. Н. Семенова  
Москва

Поступила в редакцию  
10.IV.1990

УДК 539.194

© 1991 г.

*Митин А. В.***ТАБУЛИРОВАНИЕ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ КРИВОЙ ДВУХАТОМНОЙ  
МОЛЕКУЛЫ В НЕЭМПИРИЧЕСКОМ РАСЧЕТЕ**

Рассмотрено влияние ошибки табулирования потенциальной кривой на величины энергий колебательно-вращательных уровней и спектроскопические постоянные, вычисляемые квазиклассическим методом по данным неэмпирических расчетов. Предложены рекомендации по табулированию потенциальной кривой, позволяющие свести к минимуму влияние ошибки табулирования на значения рассчитываемых величин.

Определение колебательно-вращательных уровней энергий и спектроскопических постоянных двухатомных молекул в различных электронных состояниях является одной из целей проведения неэмпирических расчетов молекул. В большинстве случаев расчеты проводятся в приближении Борна — Опенгеймера. В этом приближении вначале решается электронная задача и определяются потенциальные кривые. Затем решается колебательная задача и определяются уровни энергии и спектроскопические постоянные. В подавляющем большинстве расчетов колебательная задача решается квазиклассическим методом Данхэма [1, 2]. Как правило, с его помощью определяют только спектроскопические постоянные. В работах [3–5] был предложен новый численный алгоритм квазиклассического метода Данхэма, позволяющий рассчитывать как спектроскопические постоянные, так и колебательно-вращательные уровни энергии двухатомных молекул с высокой точностью. Как оказалось, в квазиклассическом методе решения колебательного уравнения Шредингера важное значение приобретает задача табулирования потенциальной кривой.

Обычно считается, что точность расчета энергий колебательно-вращательных уровней и спектроскопических постоянных определяется точностью расчета потенциальной кривой, так как в настоящее время имеется целый ряд методов получения решения колебательной задачи с высокой точностью. Однако здесь упускается из виду тот факт, что данное утверждение относится к случаю потенциала, заданного в аналитическом виде. В неэмпирических расчетах это не так. В этих расчетах значение потенциала вычисляется в отдельных точках потенциальной кривой. Поэтому получаемая потенциальная кривая имеет дискретное представление и задается в виде таблицы, в которой значение потенциала определено с конечным числом значащих цифр. Такая форма представления потенциальной кривой уже сама вносит ошибку в определение потенциальной кривой. Отсюда следует, что в неэмпирическом расчете точность вычисления колебательно-вращательных уровней энергий будет зависеть не только от точности решения электронной задачи, но и от точности табулирования потенциальной кривой.

В связи с этим в данной работе исследовано влияние точности табулирования потенциальной кривой на точность расчета энергий колеба-

тельных уровней и спектроскопических постоянных двухатомных молекул квазиклассическим методом.

*Влияние ошибки табулирования потенциальной кривой на величины энергий колебательных уровней и спектроскопические постоянные.* Колебательно-вращательные уровни энергии двухатомной молекулы в приближении Борна — Оппенгеймера определяются из уравнения Шредингера.

$$\frac{d^2\Psi}{dR^2} + \left( E - U(R) + \frac{J(J+1)}{R} \right) \Psi = 0, \quad (1)$$

где  $U(R)$  — потенциал, в котором движутся ядра молекулы, а  $J$  — вращательное квантовое число [6]. Пусть теперь потенциал  $U(R)$  задан с ошибкой  $\Delta U(R)$ . Тогда в первом порядке теории возмущений получим, что ошибка в энергии  $\Delta E$  равна

$$\Delta E = \int \Psi^* \Delta U(R) \Psi dR. \quad (2)$$

В неэмпирическом расчете  $\Delta U(R)$  складывается из  $\Delta U_m(R)$  — ошибки метода расчета потенциальной кривой и  $\Delta U_t(R)$  — ошибки табулирования потенциальной кривой

$$\Delta U(R) = \Delta U_m(R) + \Delta U_t(R). \quad (3)$$

Подставляя (3) в (2), получим

$$\Delta E = \int \Psi^* \Delta U_m(R) \Psi dR + \int \Psi^* \Delta U_t(R) \Psi dR = \Delta E_m + \Delta E_t.$$

Отсюда следует, что с точки зрения расчета энергий колебательно-вращательных уровней, методика табулирования потенциальной кривой оказывается не менее важной, чем методика расчета самой потенциальной кривой. Недостаточная точность табулирования потенциальной кривой может приводить к тому, что основным источником ошибки в рассчитываемых уровнях энергий может стать не метод расчета потенциальной кривой, а ошибки табулирования.

Все известные в настоящее время алгоритмы квазиклассических методов решения уравнения (1) основаны на численном вычислении производных необходимых порядков от потенциала  $U(R)$  в точке минимума. В неэмпирическом расчете величина  $U(R)$  определяется приближенно. Как известно, задача вычисления производной от функции заданной приближенно является некорректной [7]. Это выражается в уничтожении значащих цифр и приводит к уменьшению точности, с которой вычисляется производная, по сравнению с точностью исходной функции. В квазиклассических методах требуется вычисление производных высоких порядков [3, 4]. Точность их вычисления прямо влияет на точность рассчитываемых уровней энергий. Поэтому в квазиклассических методах, основанных на алгоритмах численного вычисления производных, следует ожидать, что ошибка табулирования потенциальной кривой будет заметно влиять на значения рассчитываемых уровней энергий и спектроскопические постоянные.

Следует отметить, что в конечноразностных методах ситуация несколько иная. Значения энергий колебательно-вращательных уровней, определяемые этими методами, являются интегральными характеристиками потенциала на всем отрезке интегрирования. Ошибка табулирования потенциальной кривой есть не что иное как ошибка округления. Она носит во многом случайный характер. В связи с этим в конечно-

Потенциальная кривая основного состояния  $X^1\Sigma^+$  молекулы LiH  
( $R$ ,  $U$ , ат. ед.)

$R$	$U$	$R$	$U$	$R$	$U$
1,90	7,887650822	2,75	7,982018184	3,30	7,981620049
2,00	7,910188875	2,80	7,982099062	3,35	7,980783584
2,10	7,928428592	2,85	7,982917899	3,40	7,979850658
2,20	7,943068136	2,90	7,983496864	3,45	7,978830088
2,30	7,954690917	2,95	7,983856308	3,50	7,977730000
2,40	7,963784669	3,00	7,984014926	3,60	7,975320642
2,50	7,970757397	3,05	7,983989891	3,70	7,972675775
2,55	7,973557410	3,10	7,983796990	3,80	7,969840685
2,60	7,975950734	3,15	7,983450735	3,90	7,966853989
2,65	7,977971533	3,20	7,982964472	4,00	7,963748662
2,70	7,979651115	3,25	7,982350477	4,10	7,960552888

разностных методах ошибка табулирования не будет заметно влиять на значения рассчитываемых уровней энергий.

Справедливость сделанных выше выводов покажем на примере расчета колебательных уровней энергий основного состояния  $X^1\Sigma^+$  молекулы LiH. Потенциальная кривая этого состояния была рассчитана ограниченным методом Хартри — Фока в гауссовом базисе функций 6-311\*\*G [8] и приведена в табл. 1. Квазиклассическое решение уравнения (1) было получено методом Данхэма [3, 4]. В первых двух расчетах потенциальная кривая была определена на отрезке 2,5—3,5 ат. ед. В первом расчете точки задания потенциала изменялись с шагом 0,1 ат. ед., а во втором — с шагом 0,05 ат. ед. В третьем и четвертом расчете потенциальная кривая задавалась на отрезке 1,9—4,1 ат. ед. В третьем расчете шаг между точками составил 0,2 ат. ед., а в четвертом — 0,1 ат. ед. Полученные результаты представлены в табл. 2—5. В них приведены значения энергий колебательных уровней, полученные при различном числе значащих цифр  $q$  в величине потенциала  $U(R)$  из табл. 1. Изменение числа значащих цифр получалось округлением. Кроме этого в таблицах приведена степень оптимального аппроксимирующего полинома  $n$ , построенного для конкретно заданного потенциала, среднеквадратичное отклонение полинома от значения потенциала в заданных точках  $\Delta$  и число  $N$  учитываемых коэффициентов  $Y_{kl}$ . В табл. 6 приведены основные коэффициенты  $Y_{kl}$ , с использованием которых вычислены колебательные уровни энергии, приведенные в табл. 2.

Из табл. 2 и 6 следует, что на величины энергий колебательных уровней и спектроскопические постоянные, вычисленные квазиклассическим методом существенно влияют ошибки табулирования потенциальной кривой. В связи с этим возникает вопрос о том, каким образом необходимо табулировать потенциальную кривую, чтобы уменьшить влияние ошибки табулирования потенциальной кривой на значения рассчитываемых уровней энергий.

Ответ на этот вопрос лежит в особенностях полиномиальной аппроксимации. С точки зрения табулирования потенциальной кривой, улучшение ее аппроксимации полиномом  $n$  степени  $P_n(R)$  может быть достигнуто тремя путями. Первый путь — это увеличение числа значащих цифр, с которыми задается потенциал в колебательной задаче. Он приводит к уменьшению отклонения полинома от потенциальной кривой, а пове-

Таблица 2

Зависимость энергии колебательных уровней  $G(v)$  основного состояния  ${}^2\Sigma^+$  молекулы LiH от числа значащих цифр в величине потенциала  $U(R)$ . Интервал задания точек потенциала 2,5–3,5 ат. ед., шаг 0,1 ат. ед.

$q$	$n$	$N$	$\Delta$	$G(0)$	$G(2)$	$G(4)$	$G(6)$	$G(8)$	$G(10)$
10	9	25	0,50D-10	726,24	3529,64	6184,90	8701,82	11090,17	13359,72
9	8	20	0,47D-9	726,25	3529,63	6185,30	8703,75	11095,42	13370,78
8	7	16	0,72D-8	726,26	3529,67	6184,92	8701,92	11090,58	13360,79
7	7	16	0,20D-7	726,36	3532,91	6207,86	8778,53	11272,27	13716,40
6	6	12	0,68D-6	726,23	3525,34	6162,46	8637,59	10950,73	13101,89

Таблица 3

$q$	$n$	$N$	$\Delta$	$G(0)$	$G(2)$	$G(4)$	$G(6)$	$G(8)$	$G(10)$
10	9	25	0,55D-10	726,24	3529,61	6184,78	8701,35	11088,72	13356,07
9	9	25	0,46D-9	726,23	3529,55	6184,54	8700,34	11085,36	13347,35
8	8	20	0,43D-8	726,20	3528,27	6177,75	8680,77	11043,44	13271,89
7	7	16	0,51D-7	726,31	3531,22	6195,98	8738,97	11178,57	13533,16
6	6	12	0,43D-6	726,27	3522,98	6152,43	8614,68	10909,55	13037,22

Примечание. Интервал задания точек потенциала 2,5–3,5 ат. ед., шаг 0,05 ат. ед.

Таблица 4

q	n	N	$\Delta$	G(0)	G(2)	G(4)	G(6)	G(8)	G(10)
10	11	33	0,33D-14	726,24	3529,63	6184,88	8701,58	11088,92	13355,74
9	11	33	0,32D-14	726,24	3529,62	6184,79	8700,98	11086,61	13349,02
8	9	25	0,23D-8	726,24	3529,62	6184,91	8701,98	11090,52	13360,02
7	9	25	0,90D-8	726,26	3529,72	6185,80	8705,41	11099,27	13377,88
6	8	20	0,39D-6	726,49	3529,59	6185,50	8709,25	11115,85	13420,32

Примечание. Интервал задания точек потенциала 1,9—4,1 ат. ед., шаг 0,2 ат. ед.

Таблица 5

q	n	N	$\Delta$	G(0)	G(2)	G(4)	G(6)	G(8)	G(10)
10	10	30	0,87D-9	726,24	3528,60	6184,77	8701,36	11088,79	13356,24
9	10	30	0,96D-9	726,24	3629,60	6184,76	8701,35	11088,76	13356,18
8	10	30	0,52D-8	726,24	3529,60	6184,78	8701,46	11089,16	13357,18
7	9	25	0,39D-7	726,23	3529,67	6185,76	8704,97	11097,48	13373,14
6	8	20	0,48D-6	726,23	3529,62	6187,43	8712,82	11118,92	13418,90

Примечание. Интервал задания точек потенциала 1,9—4,1 ат. ед., шаг 0,1 ат. ед.

Зависимость коэффициентов  $Y_{kl}$  основного состояния  ${}^1\Sigma^+$  молекулы LiH от числа значащих цифр (от 10 до 6) в величине потенциала  $U(R)$ . Интервал задания точек потенциала 2,5–3,5 ат. ед., шаг 0,1 ат. ед.

k	l	10	9	8	7	6
0	0	1,094988	1,103332	1,102054	0,961400	1,142293
1	0	1460,30	1460,30	1460,30	1461,02	1460,30
2	0	-20,0518	-20,0970	-20,0670	-20,7209	-20,2485
3	0	0,204818	0,217976	0,206356	0,569422	—
4	0	-0,4864D-4	—	—	—	—
0	1	7,501401	7,501405	7,501356	7,501692	7,502191
1	1	-0,188413	-0,188437	-0,186420	-0,187162	-0,189351
2	1	0,2435D-2	0,2437D-2	0,2230D-2	0,2415D-2	0,3928D-2
0	2	-0,7957D-3	-0,7957D-3	-0,7946D-3	-0,7947D-3	-0,7920D-3
1	2	0,1873D-4	0,1533D-4	0,1531D-4	0,1291D-4	0,1619D-4
0	3	0,9977D-7	0,9975D-7	0,9976D-7	0,9940D-7	0,9877D-7
1	3	-0,3771D-9	-0,3487D-9	-0,6374D-9	-0,7432D-9	-0,1426D-8

дение графика полинома делает более гладким. На это указывает уменьшение среднеквадратичного отклонения в табл. 2–5 при увеличении числа значащих цифр в задании потенциала. Увеличивается также степень оптимального аппроксимирующего полинома. Второй путь – увеличение интервала задания потенциальной кривой. В этом случае, из-за увеличения в среднем расстояния между нулями функции  $U(R) - P_n(R)$ , улучшается гладкость графика аппроксимирующего полинома  $P_n(R)$  и увеличивается степень аппроксимирующего полинома (ср. табл. 2 и 4, 3 и 5). Третий путь связан с увеличением числа точек задания потенциала. Он приводит к увеличению гладкости графика аппроксимирующего полинома  $P_n(R)$ . Опыт конкретных расчетов показывает, что в этом случае степень оптимального аппроксимирующего полинома не повышается (ср. табл. 2 и 3, 4 и 5).

Подводя итог, можно заключить, что для того, чтобы уменьшить до минимума влияние ошибки табулирования на величины уровней энергий и спектроскопических постоянных, получаемых квазиклассическим методом по данным неэмпирических расчетов, необходимо при табулировании потенциальной кривой придерживаться следующих рекомендаций. Во-первых, значение потенциала следует записывать с максимально возможным числом значащих цифр. Во-вторых, выбирать интервал табулирования потенциальной кривой достаточно большой. Заметим, что обычно считается наоборот, что интервал табулирования следует выбирать небольшой, недалеко от равновесного межъядерного расстояния. И наконец, в-третьих, число точек табулирования при равномерном распределении их по интервалу следует выбирать достаточно большим.

#### Список литературы

1. Dunham J. L. // Phys. Rev. 1932. V. 41. P. 713.
2. Dunham J. L. // Ibid. 1932. V. 41. P. 721.
3. Мигин А. В. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 7. С. 1837.
4. Мигин А. В. // Там же. 1990. Т. 64. № 8. С. 2041.
5. Мигин А. В. // Там же. 1990. Т. 64. № 8. С. 2231.
6. Герцберг Г. Спектры и строение двухатомных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1949.
7. Тихонов А. Н. и др. // Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1986.
8. Krishnan R., Binkley J. S., Seeger R., Pople J. A. // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. № 1. Академия наук СССР

Институт высоких температур, Москва

Поступила в редакцию  
23.IV.1990

УДК 535.372

© 1991 г.

*Пацаева С. В., Южаков В. И., Васильев С. С.***ОПТИЧЕСКИЕ ПРОЯВЛЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ФОРМ НЕЙТРАЛЬНОГО КРАСНОГО В РАСТВОРАХ**

Изучены спектры поглощения, флуоресценции и возбуждения флуоресценции в зависимости от концентрации красителя нейтрального красного (НК) в этаноле и в воде. Получены значения квантовых выходов флуоресценции и времени ее затухания при различных концентрациях НК. Установлено, что молекулы НК в этих растворителях существуют в протонированной и депротонированной формах, обе формы красителя флуоресцируют, а соотношение их концентраций зависит от содержания красителя в растворе. Показано, что при высоких концентрациях ( $10^{-3}$ – $10^{-2}$  М) как в воде, так и в этаноле молекулы НК ассоциируют между собой. Результаты проведенного спектроскопического изучения растворов НК свидетельствуют о возможности широкого использования этого соединения в качестве флуоресцентного зонда в биологических исследованиях.

Нейтральный красный (3-амино-6-диметиламино-2-метилфеназин гидрохлорид) широко используется в качестве зонда при исследовании биоэнергетических процессов в хлоропластах [1–3]. При этом источником информации обычно являются электронные спектры поглощения этого соединения, которые значительно деформируются при изменении pH среды. Вместе с тем, учитывая, что нейтральный красный (НК) в растворах хорошо флуоресцирует, он может быть использован и в качестве флуоресцентного зонда при изучении биологических систем. Однако достаточно полные данные по исследованию спектрально-люминесцентных характеристик этого красителя в литературе отсутствуют. Настоящая работа посвящена изучению спектрально-люминесцентных свойств водных и этанольных растворов НК.

Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре «Spectord M40», изучение спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции проводили на предварительно откалиброванном спектрофлуориметре «Jobin Yvon 3CS». Измерение pH среды осуществляли pH-метр-милливольтметром pH-340. Значения pH измеряли с помощью стеклянных электродов, для этанольных растворов они носят относительный характер.

Регистрацию кинетики затухания флуоресценции осуществляли на пикосекундном импульсном лазерном флуориметре [4]. Источником возбуждающего излучения служил импульсный ИАГ: Nd<sup>3+</sup>-лазер с удвоенной частоты ( $\lambda=532$  нм,  $\tau\approx 30$  пс). Производили регистрацию интегральной по спектру флуоресценции через граничный светофильтр ОС-13, временное разрешение составляло  $\sim 30$  пс. Математическую обработку кинетики затухания флуоресценции осуществляли сверткой модельной кривой вида

$$\Phi(t) = c \exp(-t/\tau).$$



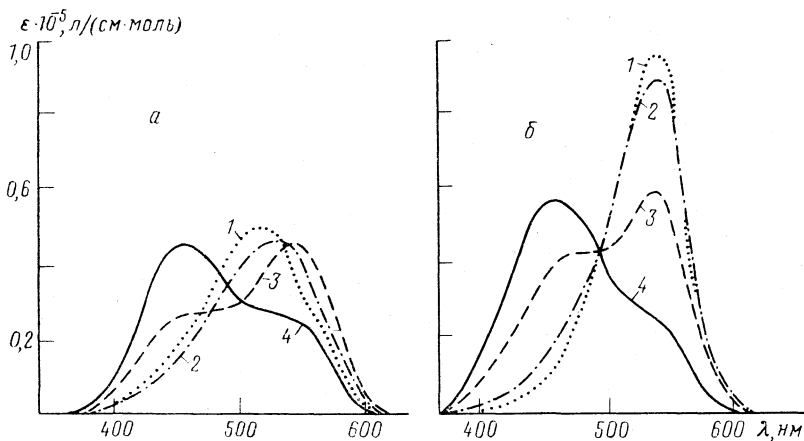


Рис. 1. Спектры поглощения НК в водных (а) и этанольных (б) растворах различной концентрации: 1 —  $10^{-2}$ , 2 —  $10^{-4}$ , 3 —  $10^{-6}$ , 4 —  $10^{-7}$  М

с аппаратной характеристической функцией. При этом считалось, что форма возбуждающего импульса гауссова [4]. Точность определения времени затухания флуоресценции составляла  $\sim 50$  пс.

Спектрально-люминесцентные характеристики водных и спиртовых растворов НК в значительной степени зависят от концентрации растворов и от природы используемого растворителя. Электронные спектры поглощения и спектры флуоресценции НК при различных концентрациях представлены на рис. 1, 2 и в табл. 1; спектрально-люминесцентные характеристики растворов НК при постоянной концентрации красителя ( $10^{-6}$  М), но при различных рН водных и спиртовых растворов представлены в табл. 2 и на рис. 3; на рис. 4 показана температурная зависимость спектров поглощения спиртового раствора НК ( $10^{-2}$  М).

Закономерности изменения спектрально-люминесцентных характеристик НК в водных и спиртовых растворах позволяют разделить весь диапазон исследуемых концентраций НК на две области: больше  $10^{-6}$  и меньше  $10^{-6}$  М, в которых их поведение различается. При концентрациях красителя, меньших  $10^{-6}$  М, спектры поглощения НК и в воде, и в этаноле изменяются сходным образом (см. рис. 1). При концентрации НК больше  $10^{-6}$  М в спектрах поглощения наблюдаются два максимума (459 и 535 нм для воды и 463 и 537 нм для этанола). При уменьшении концентрации относительная интенсивность компонентов меняется, и в сильно разбавленных растворах (концентрация  $10^{-7}$  М и меньше) спектр поглощения содержит одну коротковолновую полосу. При концентрациях больше  $10^{-6}$  М преобладающей становится более длинноволновая полоса. Объяснить такое поведение спектров поглощения можно, предположив наличие двух молекулярных форм красителя в растворе, соотношение концентраций которых зависит от общей концентрации красителя.

Данное предположение о наличии двух форм красителя находит свое подтверждение при изучении спектров поглощения водных и этанольных растворов НК одной концентрации при изменении рН раствора путем добавления малых количеств кислоты или щелочи. Поведение спектров поглощения растворов НК при изменении их рН сходно с поведением спектров для различных концентраций красителя: при  $\text{pH} < 3$  спектр

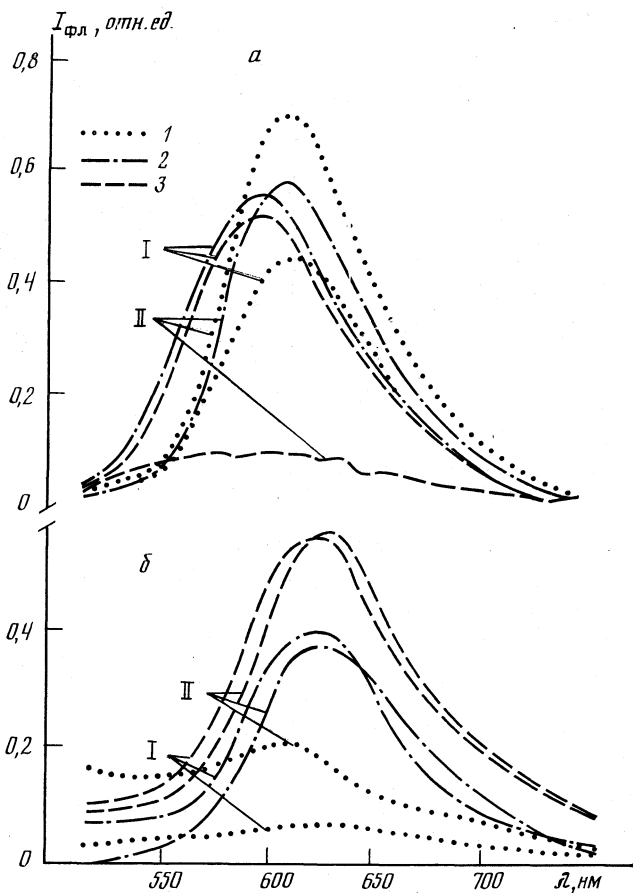


Рис. 2. Спектры испускания флуоресценции этанольных (а) и водных (б) растворов НК различной концентрации (1 —  $10^{-2}$ , 2 —  $10^{-4}$ , 3 —  $10^{-6}$  М) и при различных длинах волн возбуждающего излучения (I — 450, II — 540 нм)

содержит длинноволновую полосу, при  $\text{pH}=6$  в спектре наблюдаются два максимума и при  $\text{pH}>6$  спектр поглощения состоит только из коротковолновой полосы. Измерение  $\text{pH}$  растворов различной концентрации показало, что большим концентрациям НК соответствуют значения  $\text{pH}<3$ , а малым концентрациям —  $\text{pH}>6$ . Следовательно, двум молекулярным формам НК соответствуют протонированная и депротонированная формы, а предлагаемая реакция их образования может быть записана в виде:  $\text{RNH}^+ \rightleftharpoons \text{RN} + \text{H}^+$ . Исследования спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции, измерения кинетики затухания флуоресценции растворов НК с различным  $\text{pH}$ , результаты которых приведены в табл. 2 и на рис. 3, также указывают на данные процессы в растворах.

Отметим особенности изменения спектров поглощения водных и этанольных растворов НК при больших концентрациях (см. рис. 1). В растворах НК, в отличие от растворов большого класса красителей, таких, как ксантеновых, трифенилметановых и других [5], длинноволновая полоса поглощения которых при высоких концентрациях расщепляется на

Спектрально-люминесцентные характеристики водных и спиртовых растворов НК различной концентрации

[НК], М	рН	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{погл}}$ , нм	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{фл}}$ , нм		В, % (II)
			I	II	
Этанол					
$10^{-6}$	6,4	537,463	495	612	3,0
$10^{-4}$	4,4	538	600	612	2,3
$10^{-2}$	2,6	536	612	612	1,2
Вода					
$10^{-6}$	6,4	535,459	630	630	1,0
$10^{-4}$	5,0	520	630	630	0,2
$10^{-2}$	2,5	500	—	590	0,1

Примечание. Значения  $\lambda_{\text{макс}}^{\text{фл}}$  получены при  $\lambda_{\text{возб}} = 450$  (I) и 540 нм (II), квантовый выход В — при  $\lambda_{\text{возб}} = 540$  нм (II).

Таблица 2

Спектрально-люминесцентные характеристики водных и спиртовых растворов НК при изменении рН раствора,  $c = 10^{-6}$  М

рН	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{погл}}$ , нм	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{фл}}$ , нм	В, %	$\tau$ , нс				
					$\lambda_{\text{макс}}^{\text{погл}}$ , нм	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{фл}}$ , нм	В, %	$\tau$ , нс
этанол					вода			
2	539	615	3,0	0,8	540	630	0,9	0,3
10	462	590	9,3	2,0	455	630	2,4	0,8

Примечание. Значения  $\lambda_{\text{макс}}^{\text{фл}}$  при  $\lambda_{\text{возб}} = \lambda_{\text{макс}}^{\text{погл}}$ .

две вследствие димеризации их молекул, форма спектра поглощения НК практически не изменяется. Это, однако, не является свидетельством отсутствия агрегации молекул НК в высококонцентрированных растворах, а может указывать на своеобразное строение ассоциатов [6]. Спектры поглощения этанольных растворов НК при концентрациях  $10^{-6}$ – $10^{-2}$  М, в которых ассоциация красителей происходит при предельно большой их концентрации, а спектры поглощения близки к спектрам поглощения мономеров [7], состоит из одной полосы с максимумом 537 нм во всем диапазоне изменения концентрации. Максимум спектра поглощения НК в водном растворе смещается в коротковолновую область на 35 нм при увеличении концентрации красителя от  $10^{-6}$  до  $10^{-2}$  М.

Спектры флуоресценции НК в диапазоне  $10^{-7}$ – $10^{-2}$  М представляют собой широкие полосы, форма которых практически одинакова и в водном и в этанольном растворе (рис. 2). Однако если положение максимума флуоресценции НК в водном растворе не зависит от концентрации, то в случае спиртового раствора максимум спектра сдвигается в длинноволновую область при увеличении концентрации красителя. Длина волны максимума спектра флуоресценции зависит также от длины волны возбуждающего света, что также указывает на существование в растворе различных форм НК. Данные результаты приведены в табл. 1.

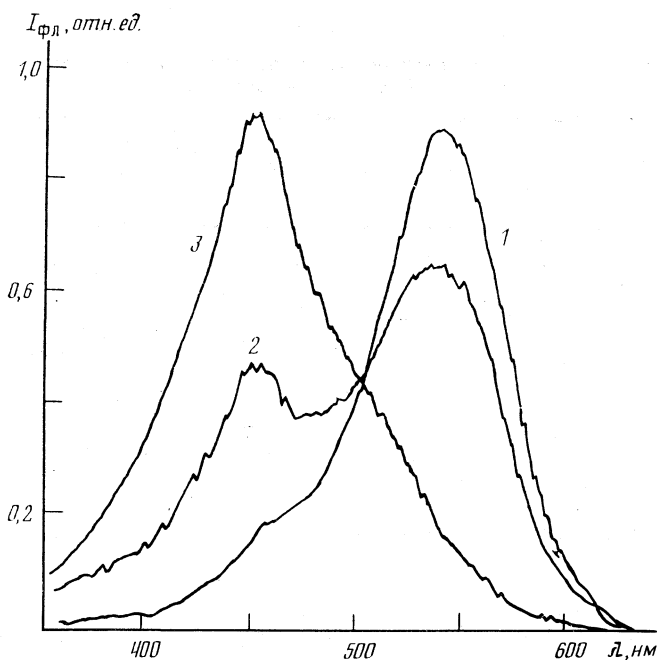


Рис. 3. Спектры возбуждения флуоресценции водных растворов НК ( $c=10^{-6}$  М) при различных значениях pH среды: 1 - 2,4; 2 - 6,2; 3 - 10,5

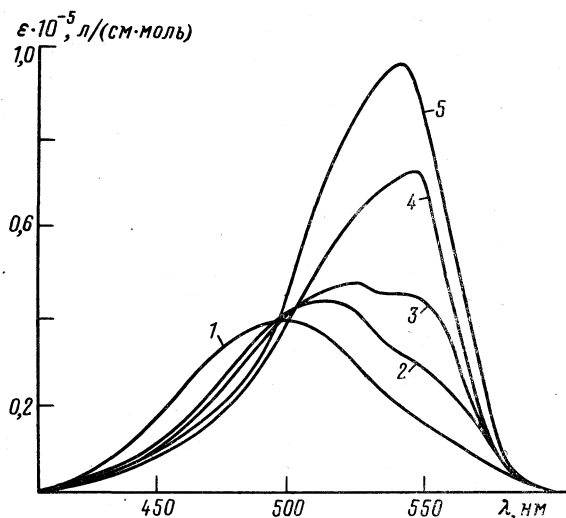


Рис. 4. Спектры поглощения НК в этанольном растворе ( $c=10^{-2}$  М) при  $-140$  (1),  $-103$  (2),  $-60$  (3),  $-20$  (4),  $22^\circ$  С (5)

Спектры возбуждения флуоресценции для водных и этанольных растворов подобны спектрам поглощения НК, однако они указывают на то, что молекулярная форма НК, максимум поглощения которой приходится на 537 нм, флуоресцирует с меньшим квантовым выходом ( $\Phi$ ), чем коротковолновая форма с максимумом поглощения 463 нм. В табл. 1, 2:

приведены значения квантовых выходов флуоресценции водных и этанольных растворов разной концентрации красителя и при различных рН среды. Как следует из таблиц, при одинаковой концентрации НК в растворе квантовый выход больше у спиртовых растворов и увеличивается с ростом рН. Следовательно, обе молекулярные формы НК флуоресцируют, но депротонированная имеет больший квантовый выход по сравнению с протонированной.

С ростом концентрации красителя как в воде, так и в этаноле квантовый выход флуоресценции НК уменьшается (см. табл. 1). Это свидетельствует в пользу того, что при высоких концентрациях красителя в растворе ( $\sim 10^{-2}$  М) возникают нелюминесцирующие ассоциаты молекул НК. Для проверки этого предположения нами были исследованы спектры поглощения НК при пониженных температурах в этаноле, который стеклуется при затвердевании. В этом случае мономер-димерное равновесие в растворе сдвигается в сторону ассоциатов, что должно вызывать изменения спектров поглощения. Как видно из рис. 4, при охлаждении этанольного раствора НК концентрации  $10^{-2}$  М интенсивность полосы поглощения с максимумом 537 нм падает, спектр сдвигается в коротковолновую область и при температуре  $-140^\circ\text{C}$  состоит из одной коротковолновой полосы с максимумом 500 нм. Спектр флуоресценции ассоциатов НК сдвинут в длинноволновую область и имеет максимум на длине волны 715 нм [8]. Температурные изменения спектров поглощения этанольного раствора НК качественно подобны изменению спектра поглощения его водных растворов при увеличении концентрации красителя (рис. 1).

#### Список литературы

1. Junge W., Auslander W., McGeer A. G., Runge T. // Biochim. Biophys. Acta. 1979. V. 546. P. 121.
2. Siefermann-Harms D. // Ibid. 1978. V. 504. P. 265.
3. Auslander W., Junge W. // FEBS Letters. 1975. V. 59. № 2. P. 310.
4. Васильев С. С., Пащенко В. З. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 292. № 1. С. 231.
5. Левшин Л. В., Горшков В. К. // Физические проблемы спектроскопии. Т. 1. М.: Изд-во АН СССР, 1962. С. 325–327.
6. McRae E. G., Kasha M. // J. Chem. Phys. 1958. V. 28. P. 721.
7. Левшин Л. В., Белли Е. Ю., Славнова Т. Д., Южаков В. И. // Оптика и спектроскопия. 1974. Т. 36. № 3. С. 503.
8. Южаков В. И., Левшин Л. В., Шекунов В. А. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 2. С. 415.

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

Поступила в редакцию  
23.IV.1990

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 541.1

© 1991 г.

*Бельков В. М.***КИНЕТИКА ВАКУУМНОЙ КАПИЛЛЯРНОЙ ПРОПИТКИ  
БИПОРИСТЫХ ГРАНУЛ ИНДИВИДУАЛЬНЫМИ ЖИДКОСТЯМИ**

Впервые проанализирована вакуумная капиллярная пропитка бипористых гранул ньютоновскими жидкостями в изотермических условиях. Показано, что реализуется равновесная динамика капиллярной пропитки. Получено выражение, позволяющее оценить время заполнения порового пространства гранул жидкостью.

Вследствие большого многообразия структур порового пространства и поверхностных свойств стенок пор гранул адсорбентов на кинетику капиллярной пропитки влияют многие факторы, роль которых для разных адсорбентов и условий пропитки может быть существенно различной. Кинетические модели, одновременно учитывающие влияние всех или по крайней мере многих факторов, при современном развитии методов решения дифференциальных уравнений в частных производных нереалистичны. Поэтому в настоящее время правильнее разрабатывать упрощенные модели, учитывающие лишь немногие, наиболее существенные для данной задачи явления. Простейшей является модель однородной, изотропной, монопористой гранулы. В рамках этой модели гранулы в работах [1—4] получены уравнения движения фронта пропитки.

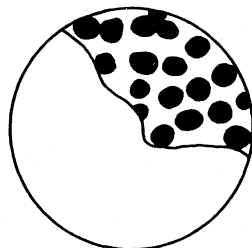
Структура реальных адсорбентов и катализаторов может быть существенно неоднородной, далекой от модели однородной, изотропной гранулы. Для многих появившихся в последнее время адсорбентов и катализаторов характерно наличие развитой системы транспортных пор (макропоры) наряду с мезо- или микропористыми участками. Модель кинетики адсорбции бипористыми гранулами всесторонне проанализирована в работах [5, 6].

В данной работе рассмотрена задача вакуумной капиллярной пропитки гранул с бимодальным распределением пор.

В бидисперсной модели гранулы будем полагать, что ее объем состоит из множества хаотически расположенных мезо- или микропористых участков, промежутки между которыми образуют транспортную макропористую систему (рисунок). Сложный и нерегулярный характер структуры порового пространства гранулы не позволяет изучать движение жидкости в нем обычными методами гидродинамики, т. е. путем решения

уравнения движения вязкой жидкости для области, представляющей собой совокупность всех пор. Действительно, простая оценка показывает, что для построения решения требуется бесконечное количество граничных условий. Однако в такой записи и таком решении нет необходимости, так как с увеличением числа отдельных микрофильтрационных потоков, составляющих макроскопический поток, начинают проявляться суммарные статистические закономерности, несправедливые для одного порового канала. Это характерно для систем с большим числом однородных связанных элементов.

Такие системы могут быть описаны как некоторые сплошные среды, свойства которых не выражаются непосредственно через свойства составляющих элементов, а являются осредненными характеристиками достаточно больших объемов среды. Это означает, что элементы системы жидкость — пористая среда, которые считаются физически бесконечно малыми, но достаточно большими по сравнению с размерами пор и мезо-микроучастков зерен. Только для объема, в котором заключено большое число пор и мезо-микроучастков, достаточно представительны вводимые осредненные характеристики: проницаемость, порозность, пористость. В применении к меньшим объемам уравнения теории фильтрации теряют силу.



Пусть в единице объема зерен в среднем содержится  $N$  мезо- или микропористых участков одинакового размера, имеющих вид сфер радиуса  $r_0$ , или цилиндров с непроницаемыми торцами радиуса  $r_0$ , или пластин толщиной  $2r_0$  с непроницаемой боковой поверхностью. Число таких участков должно быть достаточным для статистического усреднения при выводе макроуравнений массопереноса. Для усреднения в зерне выделим элементарный объем, содержащий достаточно большое число мезо- или микропористых участков, но малый по сравнению с объемом гранулы. Тогда усредненное дифференциальное уравнение баланса вещества в недеформируемом зерне можно записать так

$$\beta \frac{\partial S_\tau}{\partial \tau} + \operatorname{div} u + q = 0, \quad q = (1 - \beta) \varepsilon \frac{\partial S_m}{\partial \tau}, \quad (1)$$

где  $S_\tau$ ,  $u$ ,  $q$ ,  $S_m$  — усредненные по физически малому объему насыщенность жидкостью в транспортных порах, линейная скорость фильтрации в транспортной пористой системе, поток и насыщенность жидкостью мезо- или микропористых участков соответственно,  $\beta$  — доля свободного сечения транспортных пор,  $\varepsilon$  — пористость мезо- или микропористых участков,  $\tau$  — время.

Уравнение неразрывности (1) дополним уравнением фильтрации

$$u = - \frac{K_\tau}{\eta} f(S_\tau) \frac{\partial p}{\partial r}, \quad p = -p_k(S_\tau), \quad (2)$$

где  $K_\tau$  — проницаемость транспортных пор зерна,  $\eta$  — сдвиговая вязкость жидкости,  $p$  — давление в жидкости,  $p_k$  — капиллярное давление,  $r$  — текущий макрорадиус,  $f(S_\tau)$  — относительная фазовая проницаемость транспортных пор.

Согласно [7, 8], капиллярное давление равно

$$\begin{cases} p_k(S_T) = 2\sigma \cos \theta_0 \left( \frac{\beta}{K} \right)^{0,5} I(S_T), \\ I(S_T) = \begin{cases} b_1 - b_2(S_T - S_*)^m, & S_T \geq S_*, \\ 0, & S_T < S_*, \quad b_2 = b_1(S^* - S_*)^{-m}, \end{cases} \end{cases} \quad (3)$$

где  $\sigma$  — поверхностное натяжение жидкости,  $\theta_0$  — предельный краевой угол,  $I(S_T)$  — безразмерная функция Леверетта,  $b_1, b_2$  — постоянные коэффициенты,  $m$  — показатель степени ( $0 < m < 1$ ),  $S_*$  — предельная насыщенность в транспортных порах, ниже которой фаза находится в несвязанном, неподвижном состоянии,  $S^*$  — наибольшая насыщенность, при которой  $p_k = 0$ .

Краевой угол  $\theta_0$ , входящий в (3), является функцией скорости  $u(r, \tau)$  [9, 10]. Для линейных скоростей  $u < 10^{-2} \div 10^{-3}$  м/с величина динамического краевого угла  $\theta_d$  не зависит от  $u$ , приближаясь к равновесному значению  $\theta_0$  [9]. При движении менисков в бипористой среде угол  $\theta_d$  будет зависеть также от скорости поглощения жидкости мезо- или микропористыми участками. Исследования влияния на краевой угол параметров бипористой среды, насколько известно автору, не приводились. Косвенно о зависимости величины  $\theta_d$  от проницаемости  $K_m$  и объема мезо- или микропористого участка  $V_m$  можно судить по результатам работы [11]. В этой работе на основании изучения растекания капли по плоской пористой поверхности показано, что краевой угол  $\theta_d$  зависит от объема поры. Однако установить зависимость  $\theta_d = F(V_m)$  по результатам [11] нам не удалось из-за ограниченного числа данных. Наши эксперименты по изучению пропитки одномерной модели гранулы показали, что связь между  $\theta_d$  и временем заполнения мезопористого участка обратно пропорциональная.

При движении менисков в транспортных порах, в которых отсутствуют мезо- микропористые участки (для краткости их будем в дальнейшем называть мезо-микроразонами), динамический краевой угол смачивания  $\theta_d$  будет близок к равновесному углу натекания  $\theta_0$ . При выходе мениска на участок транспортной поры, содержащий мезо-микроразоны, вследствие поглощения жидкости менисковой области будет увеличиваться динамический краевой угол  $\theta_d$  и уменьшаться скорость фильтрации. Величина динамического краевого угла при пренебрежении неравновесными эффектами может быть найдена из выражения

$$\Delta V = \frac{\pi r_T^3}{6} \frac{(1 - \sin \theta_d)^2}{\cos \theta_d}, \quad (4)$$

где  $\Delta V$  — объем менисковой области,  $r_T$  — средний радиус транспортной поры.

Функция  $(1 - \sin \theta_d)^2 / \cos \theta_d$  может быть аппроксимирована с удовлетворительной точностью  $\sim 90\%$  выражением

$$\frac{(1 - \sin \theta_d)^2}{\cos \theta_d} \approx \frac{1}{4} \cos^3 \theta_d, \quad 30^\circ < \theta_d < 89^\circ. \quad (5)$$

Изменение объема менисковой области равно объему впитавшейся жидкости в мезозону. С учетом уравнений (4), (5) находим

$$\cos \theta_d = \cos \theta_0 (1 - \omega \gamma d N \tau_1^{0,5})^{1/2}, \quad \tau_1 \leq \tau^*, \quad (6)$$



Кинетические коэффициенты капиллярного заполнения ( $A \cdot 10^4$ , м<sup>2</sup>/с)  
одномерной гранулы,  $A = r_{\text{ф}}^2/\tau$

$N \cdot 10^{-10}$ , м <sup>-3</sup>	КСК № 1	КСК № 2	КСМ № 6с
8,7	1,1±0,2	0,50±0,05	0,33±0,03
4,3	1,2±0,2	0,93±0,05	0,80±0,03
0,8	1,4±0,2	1,3±0,2	1,2±0,2

где  $\gamma$  — кинетический коэффициент,  $\tau_1$  — текущее время заполнения мезо-микрон в сечении  $r$ ,  $\tau^*$  — время заполнения мезо-микронной зоны,  $\omega$  — площадь сечения транспортной поры,  $d$  — ее поперечный размер. В зависимости от размера пор мезо-микрон могут реализовываться разные механизмы транспорта жидкости: капиллярное заполнение или диффузия.

Для получения качественной картины влияния динамического краевого угла  $\theta_d$  на скорость заполнения бипористой гранулы жидкостью была изучена кинетика капиллярной пропитки колонки длиной 0,5 м и диаметром  $8 \cdot 10^{-3}$  м, заполненной гранулами силикагеля. Силикагели отличаются тем, что они имеют глобулярную структуру. Причем глобулы, образующие гранулы силикагеля, близки по размерам. Поэтому поровое пространство силикагелей мономодальное. Для определения зависимости краевого угла  $\theta_d$  от размера пор мезо-микрон использовали силикагели разных марок: КСК № 1 (средний радиус пор  $\sim 10$  нм), КСК № 2 (средний радиус пор  $\sim 6,5$  нм), КСМ № 6с (средний радиус пор  $\sim 1$  нм). Результаты экспериментов сведены в табл. 1. Размер гранул силикагелей одинаков: 0,16–0,32 мм. (Непористый наполнитель — стеклянные шарики диаметром 0,16–0,32 мм.)

Моделирование капиллярной пропитки одномерной гранулы показало, что, во-первых, с уменьшением среднего размера поры гранулы  $r_{\text{ср}}$  скорость пропитки падает, во-вторых, с уменьшением числа гранул в единице объема  $N$  скорость пропитки растет линейно от  $N$  (см. табл. 1). Формирование динамического краевого угла, как показал анализ кинокадров, процесс дискретный, т. е. при подходе мениска к пористому зерну он не движется в данном объеме пористой среды до тех пор, пока зерно не заполнится жидкостью.

Таким образом, мезо-микронные поры со средним радиусом пор вплоть до 1 нм поглощают менисковую область в транспортной поре, в результате реализуется дискретный механизм формирования динамического краевого угла натекания. Если транспорт жидкости в микронную диффузионную ( $r_{\text{ср}} \leq 0,5$  нм), то, по-видимому, будет иметь место непрерывный механизм установления динамического краевого угла (небольшая объемная скорость впитывания жидкости микронной не в состоянии «поглотить» менисковую область).

Для дискретного механизма динамический угол  $\theta_d$  меняется от нуля до предельного угла натекания  $\theta_n$ , причем  $\theta_n > \theta_0$ . Связь между крайевыми углами  $\theta_n$  и  $\theta_0$  имеет вид [12]

$$\cos \theta_n = B (\gamma_2 / \gamma_1)^p \cos \theta_0, \quad (7)$$

где  $B$  — постоянная,  $\gamma_2$  — кинетический коэффициент заполнения мезо-микронной зоны,  $\gamma_1$  — кинетический коэффициент заполнения транспортной

поры в сечении  $r$ ,  $p$  — показатель степени. Зависимость вида (7) выполняется потому, что интегральная кривая движения фронта пропитки во времени — степенная функция.

С учетом соотношений (7), (6) найдем средний динамический угол  $\theta_d$

$$\cos \bar{\theta}_d = \frac{\cos \theta_n}{2} \left\{ 1 - \frac{1}{\tau_0} \left[ \tau^* - 2 \int_0^{\tau_m} (1 - \gamma_2 \omega dN \tau_1^{0,5}) d\tau \right] \right\}, \quad (8)$$

где  $\tau^0 = d/u(r, \tau)$  — время прохождения мениска через транспортную пору,  $\tau^*$  — время заполнения мезо-микророзоны,  $\tau_m$  — время поглощения менисковой области, которое находится из уравнения (6) при  $\cos \theta_d = 0$ .

С учетом соотношения  $\gamma_2^2 = \tau^*$  после интегрирования уравнения (8) находим

$$\cos \bar{\theta}_d = \frac{\cos \theta_n}{2} \left[ 1 - \frac{1}{\tau^0} \left( \tau^* - \frac{16}{15} \frac{1}{\gamma_2^2 \omega^2 d^2 N^2} \right) \right]. \quad (9)$$

Для параметров  $N = 4,3 \cdot 10^{10} \text{ м}^{-3}$ ,  $\omega \approx d^2$ ,  $d \approx 10^2 \text{ нм}$ ,  $\gamma_2 \approx 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  ( $r_{cp} \approx 1 \text{ нм}$ ) произведение  $(\gamma_2 \omega dN)^{-2}$  в уравнении (9) равно  $16 \cdot 10^{-28}$ . С учетом последнего уравнение (9) упрощается

$$\cos \bar{\theta}_d = \frac{\cos \theta_n}{2} \left[ 1 - \frac{\tau^*}{d} u(r, \tau) \right]. \quad (10)$$

Из выражения (10) следует, что в бипористых гранулах возникает новый тип динамического гистерезиса, вызываемый бимодальностью распределения пор по размерам [12]. Модель, предложенная для описания динамического гистерезиса, несовершенна, так как требует, чтобы в элементарном объеме  $\omega d$  транспортной поры находилось достаточно много мезо-микророзон.

Выражение для капиллярного давления (3) с учетом (7), (10) примет вид

$$p_k(S_T, u) = \sigma \cos \theta_0 B \left( \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \right)^p \left( 1 - \frac{\tau^*}{d} u \right) \left( \frac{\beta}{K_T} \right)^{0,5} I(S_T). \quad (11)$$

Функция относительной фазовой проницаемости  $f(S_T)$  аппроксимируется выражением

$$f(S_T) = \begin{cases} b_3 (S_T - S_*)^n, & S_T \geq S_*, \quad n > 2, \\ 0, & S_T < S_*, \quad b_3 = (S^* - S_*)^{-n}, \end{cases} \quad (12)$$

где  $b_3$  — постоянный коэффициент,  $n$  — показатель степени.

Для замыкания системы уравнений (1)–(3), (11), (12) запишем выражение для кинетики заполнения мезо-микророзон  $S_m$  в сечении  $r$ . Так как разные насыщенности приходят в сечение в различное время, функция  $S_m(r, \tau)$  выражается интегралом

$$S_m(r, \tau) = \gamma_2 \int_{\tau_0}^{\tau} \frac{\partial S_T}{\partial \tau_0} (\tau - \tau_0)^{0,5} d\tau_0, \quad (13)$$

где  $\tau_0$  — время прихода насыщенности  $S(r, \tau)$  в сечение  $r$ ,  $\tau_0'$  — время прихода переднего фронта пропитки в сечение  $r$ .

После подстановки (2), (3), (11)–(13) в уравнение (1) получим

$$\begin{cases} \frac{\partial S_{\tau}}{\partial \tau} - \frac{a^2 m b_1}{\alpha (S^* - S_*)^{\alpha} r^{\nu-1}} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left( r^{\nu-1} \frac{\partial \Delta S^{\alpha}}{\partial r} \right) + \delta \varepsilon \frac{\partial S_{\text{M}}}{\partial \tau} = 0, \\ S_{\text{M}}(r, \tau) = \gamma_2 \int_{\tau'}^{\tau} \frac{\partial S_{\tau}}{\partial \tau_0} (\tau - \tau_0)^{0,5} d\tau_0, \quad S_{\text{M}}(r, \tau) \leq 1, \end{cases} \quad (14)$$

где  $\nu$  – индекс формы гранулы ( $\nu=1$  для пластины,  $\nu=2$  для цилиндра,  $\nu=3$  для сферы),  $\delta = (1-\beta)/\beta$ ,  $\alpha = n+m$ ,  $\Delta S = S_{\tau} - S_*$ ,  $a^2 = 2\sigma \cos \theta_0 (\beta K_{\tau})^{0,5} / \eta$  – постоянная капиллярного переноса.

Сделаем замену переменных в системе уравнений (14), в результате для  $\nu=2$  получим

$$\begin{aligned} \frac{\partial S_{\tau}}{\partial t} - \frac{1}{x^2} \frac{\partial}{\partial x} \left[ x^2 \left( 1 - \frac{\tau^*}{d} u \right) \frac{\partial \Delta S^{\alpha}}{\partial x} \right] + \delta \varepsilon \frac{\partial S_{\text{M}}}{\partial t} = 0, \\ S_{\text{M}}(x, t) = \lambda \int_0^t \frac{\partial S_{\tau}}{\partial t_0} (t - t_0)^{0,5} dt_0, \end{aligned} \quad (15)$$

где

$$\begin{aligned} t = \frac{a^2 m b_1 B \gamma_2^p \tau}{2\alpha (S^* - S_*)^{\alpha} \gamma_1^p R_0^2}, \quad t_0 = \frac{a^2 m b_1 B \gamma_2^p \tau_0}{2\alpha (S^* - S_*)^{\alpha} \gamma_1^p R_0^2}, \\ t_0' = \frac{a^2 m b_1 B \gamma_2^p \tau_0'}{2\alpha (S^* - S_*)^{\alpha} \gamma_1^p R_0^2}, \quad \lambda = \gamma_2 \left[ \frac{2\alpha (S^* - S_*)^{\alpha} \gamma_1^p R_0^2}{a^2 m b_1 B \gamma_2^p} \right]^{0,5}, \end{aligned}$$

$R_0$  – радиус гранулы.

При больших временах или малых проницаемостях мезо-микронзон выражение  $(1 - \tau^* u/d)$  в уравнении (15.1) близко к единице. Поэтому уравнение (15.1) можно записать в виде

$$\frac{\partial S_{\tau}}{\partial t} - \frac{1}{x^2} \frac{\partial}{\partial x} \left( x^2 \frac{\partial \Delta S^{\alpha}}{\partial x} \right) + \delta \varepsilon \frac{\partial S_{\text{M}}}{\partial t} = 0. \quad (16)$$

Численный анализ решений уравнений (16), (15.2) с начальными и граничными условиями:  $S_{\tau}(x, 0) = 0$ ,  $S_{\tau}(0, t) = S^*$  на ЭВМ ЕС-1061 показал, что чем больше параметр  $\lambda$  (или меньше время пропитки гранулы), тем ближе кривые зависимости координаты переднего фронта пропитки  $x_{\phi}$  от времени  $t$  к оси абсцисс [12]. Численный эксперимент противоречит опытным данным (см. табл. 1).

Для согласования модели с экспериментальными данными следует предположить, что все мезо-микронзоны гранулы, кроме мезо-микронзон, находящихся в менисковой области, заполнены жидкостью полностью. Таким образом, из экспериментальных данных следует, что реализуется равновесная динамика капиллярной пропитки. Тогда уравнение (16) примет вид

$$(1 + \delta \varepsilon) \frac{\partial S_{\tau}}{\partial t} - \frac{1}{x^2} \frac{\partial}{\partial x} \left( x^2 \frac{\partial \Delta S^{\alpha}}{\partial x} \right) = 0. \quad (17)$$

Решение уравнения (17) исследовано в работе [13]. Нелинейное уравнение параболического типа характеризуется локализацией и конечной

Время заполнения гранул силикагеля водой ( $r_{гр}$  — радиус гранулы)

Силикагель	$r_{гр}$ , мм	$\tau$ , с	$r_{ср}$ , мм	Силикагель	$r_{гр}$ , мм	$\tau$ , с	$r_{ср}$ , мм
КСК № 1	2,21	2,5	9,0	КСМ № 4	0,66	40,0	2,1
КСК № 2	2,20	5,0	6,7	КСМ № 6с	2,01	133,0	1,0
КСМ № 2,5	2,23	30,0	5,1	КСМГ	1,35	120,0	0,7

скоростью распространения скачка насыщенности на границе области определения и имеет нестационарное решение.

Для того чтобы уравнения (17) и приведенное в работе [13] совпали, необходимо сделать замену переменных  $t_1 = t/(1+\delta\epsilon)$ . Полученные в [13] численные решения для случая капиллярной пропитки квазимонопористой гранулы, таким образом, описывает также равновесную кинетику капиллярной пропитки гранул с бимодальным распределением пор по радиусам. Только в последнем случае следует растянуть ось приведенного времени в « $1+\delta\epsilon$ » раз. То есть время заполнения жидкостью бипористой гранулы в « $1+\delta\epsilon$ » раз больше, чем время заполнения квазимонопористой гранулы. Так, для параметров процесса  $\alpha=3,5$ ;  $S^*=1$ ,  $S_*=0,2$ ,  $b_1=4$ ,  $S_0=0$  время заполнения гранулы равно [13]  $t^*=0,164$ . Тогда время заполнения бипористой гранулы может быть найдено из уравнения

$$\tau_k = \frac{0,164(1+\delta\epsilon)\alpha(S^*-S_*)^\alpha \gamma_1^p R_0^2}{2a^2 m B \gamma_2^p} \quad (18)$$

Зависимость (18) качественно правильно описывает кинетику пропитки бипористых гранул. Однако существенным недостатком модели является введение параметров  $B$ ,  $\gamma_1$ . Показатель степени легко находится из модельных экспериментов ( $p \approx 0,5$ ), если построить кинетические кривые для пропитки гранул в логарифмических координатах. Значение произведения  $B \cdot \gamma_1^p$  находится также из опытных данных.

В табл. 2 приведены времена заполнения гранул силикагеля разных марок водой. Исходя из этих данных, по формуле (18) можно провести оценочные расчеты времен заполнения  $\tau^*$  мезо-микронзон в адсорбенте. Для поперечных размеров мезо-микронзон  $1 \div 10 \cdot 10^{-6}$  м время  $\tau^*$  будет находиться в пределах от  $5 \cdot 10^{-5}$  до  $6,6 \cdot 10^{-3}$  с. Тогда произведение  $\tau^* d^{-1} u$  в (15.1) с учетом выражения  $u \approx R_0/\tau_k$  будет равно

$$\tau^* u/d \approx \tau^* R_0/2r_0 \tau_k \approx 10^{-3} \div 10^5,$$

т. е. динамическим гистерезисом, вызываемым бипористостью, можно пренебречь.

Таким образом, разработанная модель капиллярной пропитки гранул с бимодальным распределением пор по размерам качественно правильно описывает динамику процесса и показывает, что при заполнении гранулы жидкостью реализуется равновесная динамика.

### Список литературы

1. Дерягин Б. В., Альгшулер М. А. // Докл. АН СССР. 1963. Т. 152. № 3. С. 651.
2. Альгшулер М. А., Дерягин Б. В. // Исследование в области поверхностных сил. М.: Наука, 1964. С. 224.
3. Wingrave J. A., Wade W. H., Schechter R. C. // Wetting, Spreading and Adhesion/Ed. by J. F. Padday, L.; N. Y.; San Francisco: Acad. Press, 1978. P. 261.
4. Аксельруд Г. А., Альгшулер М. А. Введение в капиллярную химическую технологию. М.: Химия, 1983. 264 с.
5. Золотарев П. П., Дубинин М. М. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 210. С. 136.
6. Кокотов Ю. А., Золотарев П. П., Елькин Г. Э. Теоретические основы ионного обмена. Л.: Химия, 1986.
7. Эфрос Д. А. Исследование фильтрации неоднородных систем. М.: Гостоптехиздат, 1963.
8. Баренблатт Г. И., Ентов В. М., Рыжик В. М. Теория нестационарной фильтрации жидкости и газа. М.: Недра, 1972. 288 с.
9. Березкин В. Г., Чураев Н. В. // Коллоид. журн. 1982. Т. 44. № 3. С. 417.
10. Самсонов В. М., Шербаков Л. М. // Там же. 1985. Т. 47. № 5. С. 907.
11. Арсланов В. В., Огарев В. А. // Там же. 1977. Т. 39. № 5. С. 934.
12. Бельков В. М., Шагов А. А., Быкова Л. А. // Там же. В печати.
13. Бельков В. М., Шагов А. А. // Журн. физ. химии. В печати.

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

Поступила в редакцию  
9.VI.1989

УДК 535.372:544.183.5

© 1991 г.

*Самчук С. А., Козик О. И., Смирнова Н. П.,  
Еременко А. М., Покровский В. А., Чуйко А. А.*

## ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХИНОЛИНА С ПОВЕРХНОСТЬЮ ДИСПЕРСНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ В ЭЛЕКТРОННО-ВОЗБУЖДЕННОМ СОСТОЯНИИ

Методами флуоресцентной спектроскопии и десорбционной масс-спектрометрии исследованы особенности связывания хинолина с поверхностью дисперсного диоксида кремния. По спектральным данным, а также из независимого десорбционного эксперимента установлено, что УФ-облучение вызывает увеличение адсорбируемости хинолина. Показано, что на поверхности силикагеля и аэросила с разной степенью гидроксильирования хинолин образует водородно-связанные комплексы, при этом протонирование в основном происходит в электронно-возбужденном состоянии. При УФ-активации не исключена возможность протекания фотохимического процесса в молекулярном комплексе хинолина с этанолом, приводящая к наблюдаемому увеличению адсорбции растворителя.

Производные хинолина широко используются как медицинские препараты, хинолин применяется также в производстве цианиновых красителей [1]. Известна склонность хинолина к образованию солей при взаимодействии с кислотами. Вместе с тем спектральное поведение хинолина в гетерогенных системах практически не изучено. В [2] исследовались кислотные свойства цеолитов по изменению спектров люминесценции адсорбированного хинолина. Исследование спектрального поведения молекул хинолина на поверхности модельного носителя — чистого диоксида кремния поможет выяснить ряд вопросов, касающихся как протондонорной функции кремнезема, так и химической и фотохимической стабильности адсорбата. Характерные особенности спектрального поведения хинолина в растворах позволяют делать выводы о типе взаимодействия молекул с окружением, расположении уровней энергии синглетного и триплетного состояний и соответственно о процессах комплексобразования [3, 4]. Эти особенности принимались нами во внимание при изучении адсорбатов хинолина.

### Экспериментальная часть

Образцы получали адсорбцией хинолина из раствора или из паровой фазы. Хинолин очищали перегонкой с водяным паром. Навеску силикагеля (260 м<sup>2</sup>/г) и аэросила (А-300, 300 м<sup>2</sup>/г) термоактивировали на воздухе при 180, 500, 800° С в течение 4–6 ч, затем охлаждали в вакуум-экзикаторе над Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub>, навеску заливали спиртовым раствором хинолина и выдерживали 24 ч при комнатной температуре. Концентрацию хинолина в образцах контролировали спектрофотометрически на приборе СФ-46. Величины покрытия поверхности молекулами адсорбата составляли 0,02–0,2% от монослойного. При адсорбции из паров в вакуум-спектральной кювете величину адсорбции хинолина варьировали изменением времени контакта с парами адсорбата. Избыток паров вымораживали в специальный отросток. Спектры люминесценции и возбуждения регистрировали на спектрофлуориметре «Hitachi MPF-4», времена жизни молекул в возбужденном состоянии измеряли с использованием наносекундного ла-

серного флуориметра с возбуждением флуоресценции лазером ЛГИ-21 (рассчитаны по методике [5]). Исследования термодесорбции проводили на установке, описанной ранее в работе [6]. Установка для исследования термодесорбции собрана на базе серийного прибора МИ-1201В, снабженного системой регистрации масс ПРМ-2 и ЭВМ «Искра-1256». Автоматический режим работы установки обеспечивали специально написанной программой, которая позволяла производить регистрацию всех компонент масс-спектра в интервале масс 10–200 а.е.м. с отнесением их интенсивностей к текущему значению температуры.

Для подробного исследования неизотермической кинетики десорбции использовали программу, позволяющую производить регистрацию любого заданного набора компонент масс-спектра, интенсивности которых в этом случае фиксируются с меньшим шагом по температуре и времени. Стандартная процедура измерений включала предварительное изучение температурной зависимости компонент масс-спектра выделяющихся продуктов термодесорбции хинолина во всем диапазоне масс, что позволило идентифицировать продукты термодесорбции.

## Обсуждение результатов

Возникновение флуоресценции хинолина в полярных растворителях обычно связывают с инверсией относительного расположения энергетических уровней, имеющих различную орбитальную природу —  $S_{n\pi}$  и  $T_{n\pi}$  [3, 4]. Активация флуоресценции вызвана образованием комплексов между молекулой хинолина и полярной молекулой в соотношении 1:1; при отсутствии такого взаимодействия флуоресценция также отсутствует, наблюдается только фосфоресценция (460–580 нм). Адсорбированный на силикагеле и аэросиле из паровой фазы или из раствора хинолин обладает активированной флуоресценцией, выход фосфоресценции при этом уменьшается (рис. 1). Возникновение флуоресценции свидетельствует об образовании водородно-связанных форм адсорбированного хинолина. Спектры возбуждения флуоресценции хинолина на образцах силикагеля (СГ) при 180, 500 и 800°С и аэросила (АС) при 180°С соответствуют спектрам молекулярной формы, а полосы флуоресценции наблюдаются в области, характерной для изучения протонированных молекул хинолина —  $\lambda_{\text{макс}}=400$  нм (рис. 1, а, кривые 1, 3; рис. 1, б, кривая 1). Очевидно, водородно-связанные с поверхностью  $\text{SiO}_2$  молекулы хинолина, при УФ-возбуждении несколько повышающие свою основность [7], вступают в реакцию протонирования в возбужденном состоянии.

На поверхности АС-500 и АС-800 наряду с флуоресценцией протонированной формы присутствует флуоресценция нейтральной молекулы, связанной водородной связью (размытая структура в области 313–340 нм) (рис. 1, б спектры 2, 3). Это означает, что за время возбужденного состояния хинолина протолитическое равновесие полностью не устанавливается, способность поверхностных ОН-групп дегидроксилированного аэросила к протонизации ниже, чем у силикагеля, меньше и число протондонорных центров. В случае хинолина показатели констант протолитического равновесия для невозбужденного и триплетного состояний близки между собой, значения прочности связи протона в основном и возбужденном триплетном состоянии также отличаются незначительно [8]. Поэтому проведение процесса адсорбции хинолина на кремнеземе из растворов в спирте и гексане при УФ-облучении фильтрованным светом  $\lambda=313$  нм или полным светом ксеноновой лампы сопровождалось незначительным повышением адсорбции хинолина. Возбуждение слабого водородно-связанного ассоциата хинолина с ОН-группой фотоном в полосе поглощения хинолина приводит к полному переносу протона. Полученные нами данные по фотопротолитическим реакциям молекул акридина на

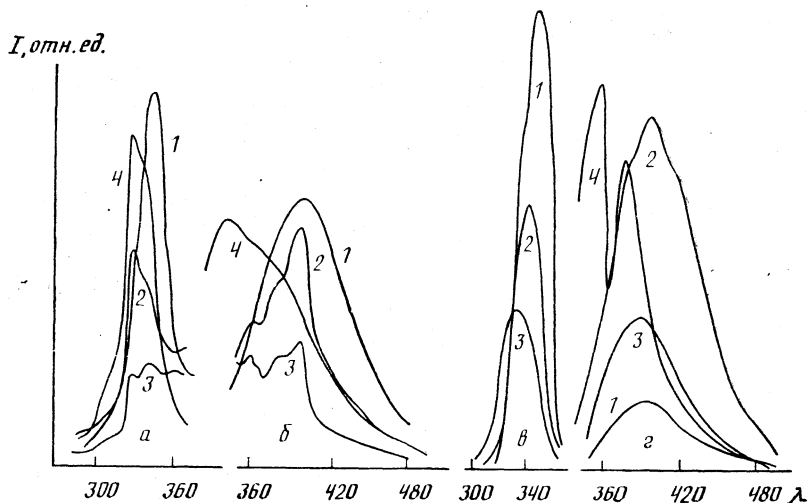


Рис. 1. Спектры возбуждения на  $\lambda_p=400$  нм (а, в) и люминесценции (б, г) хинолина на АС-180 и СГ-180 (1), АС-500 и СГ-500 (2), АС-800 и СГ-800 (3). Контакт паров хинолина с адсорбентами – 1 сутки; кривые 4 – при конденсации паров хинолина на АС-500 и СГ-500; а, б – аэросил, г – силикагель

поверхности диоксида кремния [9] свидетельствуют об участии молекул спирта в процессах переноса протона от поверхности к адсорбату.

Определенные по кинетическим кривым затухания флуоресценции времена жизни молекул хинолина в нейтральной и протонированной формах соответственно равны 16 нс и 29 нс и увеличены по сравнению с соответствующими данными для растворов. Это может быть свидетельством протекания процессов релаксации молекулы на поверхности. Времена жизни хинолина несколько различаются в зависимости от термообработки поверхности, вследствие некоторого различия состояний молекулы, ее окружения, разной прочности присоединения протона.

Для оценки прочности связи в адсорбционных комплексах хинолина на поверхности силикагеля в зависимости от температуры предварительной активации и условий адсорбции были выполнены термодесорбционные измерения с масс-спектрометрическим контролем. На рис. 2, а приведена термограмма выделения хинолина с поверхности силикагеля. Для рисунка отобраны несколько компонент из полного масс-спектра хинолина (130, 75, 62, 51, 50, 39, 29, 28 а. е. м.). По характерному набору наиболее интенсивных линий масс-спектра однозначно идентифицировано выделение молекулярной формы хинолина. На рис. 2, б показана термограмма десорбции хинолина из силикагеля, прокаленного при температуре 500 (1) и 800° С (2). Адсорбцию в данном случае проводили из газовой фазы.

Положение двух максимумов термодесорбции хинолина из поверхности силикагеля, прокаленного при 500 и 800° С, различны, причем пик, соответствующий десорбции хинолина с поверхности СГ-800, смещен в сторону более высоких температур по сравнению с пиком выделения с поверхности СГ-500, что свидетельствует о более прочном связывании молекул хинолина с одиночными гидроксильными группами дегидроксилированной поверхности СГ-800. Кроме того, были вычислены энергии активации десорбции хинолина по методике, описанной в работе [10]. Было установлено, что адсорбированный из газовой фазы хинолин на по-



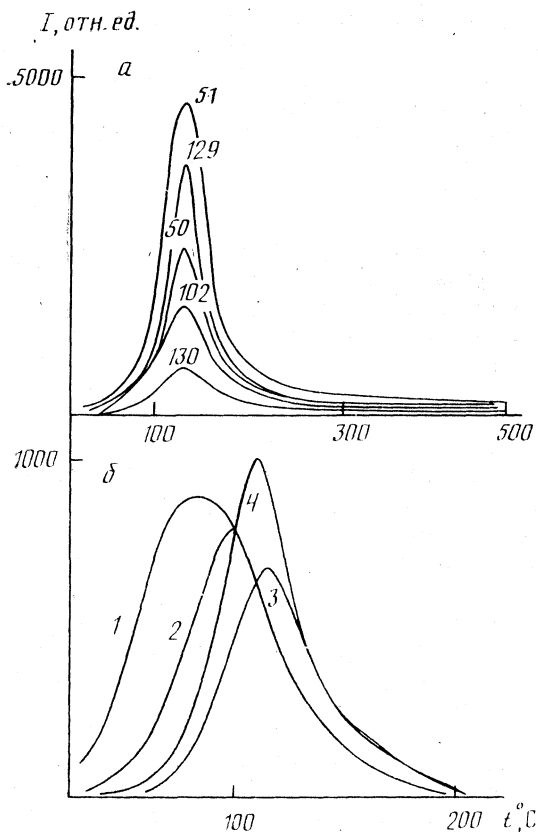


Рис. 2. Термограмма десорбции хинолина с поверхности силикагеля (а); термодесорбционные кривые (б) хинолина, адсорбированного из паров, на поверхности СГ-500 (1), 800 (2) и из спиртовых растворов на СГ-500 в темных условиях (3) при УФ-облучении (4)

поверхности силикагеля, обработанного при  $500^{\circ}\text{C}$ , имеет две формы, отличающиеся по энергии связывания с поверхностью ( $E_a(1)=0,24$  эВ,  $E_a(2)=0,69$  эВ). Прокаливание адсорбента при более высокой температуре ( $800^{\circ}\text{C}$ , кривая 2 на рис. 2, б) приводит к исчезновению вклада в термовыделение слабо связанных форм хинолина, что, возможно, объясняется выжиганием специфических центров физической сорбции хинолина при термообработке  $\text{SiO}_2$ .

Сравнивая кривые термодесорбции хинолина, можно видеть, что энергия десорбции молекул хинолина, адсорбированного из раствора (рис. 2, кривая 3) ( $E_a(3)=0,84$  эВ), выше, чем при адсорбции в отсутствие растворителя (рис. 2, кривая 1) ( $E_a=0,69$  эВ), что согласуется с выводами [9] о том, что растворитель способствует транспорту молекул к труднодоступным центрам, играет роль третьего компонента в процессах переноса протона, аналогично [9, 11]. При этом не исключена возможность протекания фотохимического процесса в межмолекулярном комплексе хинолина с этанолом при воздействии УФ-облучения, подобно отмечаемой для твердых спиртовых растворов в [12].

При адсорбции из раствора происходит связывание поверхностью не только индивидуальных молекул хинолина, но и ассоциатов со спиртом.

Сравнение термограмм десорбции из разных образцов (рис. 2, б) показало, что облучение раствора хинолина УФ-светом при адсорбции приводит к незначительным необратимым изменениям в системе, заключающимся в увеличении количества адсорбированного хинолина (ср. кривые 3, 4, рис. 2, б). Кроме того, наблюдается резкое увеличение количества выделяющегося из образцов спирта, что отчетливо идентифицируется по наличию в термодесорбционных спектрах интенсивных максимумов термовыделения линии 29 а. е. м. при температурах 235 и 400° С, интенсивность которых резко возрастает в облученной системе. По-видимому, происходит фотостимулированная хемосорбция этанола.

Реакции фотосенсибилизированного разложения спирта при облучении N-гетероциклов аминного типа хорошо известны [12]. Это имеет место, как правило, при двухквантовой фотоионизации аминов. Прямое фотохимическое разложение этанола при 77 К происходит только при действии света с  $\lambda=200$  нм [12] и может быть для данных условий эксперимента полностью исключено. На основании полученных данных сделать определенные выводы о путях адсорбции и превращения молекул растворителя невозможно без дополнительных исследований.

Таким образом, из приведенных результатов исследования электронных спектров адсорбатов хинолина в основном и возбужденном состоянии можно сделать следующие выводы. 1) На поверхности силикагеля и аэросила с разной степенью гидроксирования хинолин образует водородно-связанные комплексы, протонируется главным образом в электронно-возбужденном состоянии. При равных условиях термообработки поверхность аэросила обнаруживает меньшую способность к передаче протона гидроксильной группы к хинолину по сравнению с силикагелем. 2) Молекулярные комплексы адсорбатов хинолина претерпевают релаксационные процессы. 3) Фотоактивация адсорбции хинолина из спиртового раствора сопровождается увеличением адсорбируемости как хинолина, так и растворителя.

#### Список литературы

1. Эльдерфилд Р. Гетероциклические соединения. Т. 4. М.: Изд-во иностр. лит., 1955. 538 с.
2. Бобонич Ф. М., Еременко А. М., Неймарк И. Е. и др. // Докл. АН УССР. Сер. хим. 1972. № 10. С. 928.
3. Нурмухаметов Р. Н. Поглощение и люминесценция ароматических соединений. М.: Химия, 1971. 216 с.
4. Ермолаев В. Л., Котляр И. П. // Оптика и спектроскопия. 1960. Т. 9. № 3. С. 353.
5. Лакович Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии. М.: Мир, 1986. С. 388—426.
6. Покровский В. А., Яцимирский К. Б., Назаренко В. А. и др. // Теорет. и эксперим. химия. 1987. Т. 23. № 3. С. 377.
7. Мартынов Н. Ю., Демьяшевич А. Б., Ужинов Б. М. и др. // Успехи химии. 1977. Т. 46. № 1. С. 131.
8. Jackson G., Porter G. // Proc. Roy. Soc. 1961. V. 260A. № 1300. P. 13.
9. Самчук С. А., Смирнова Н. П., Еременко А. М. // Журн. прикл. спектроскопии. 1990. Т. 52. № 2. С. 91.
10. Setapović R. G., Atepotića Y. // Catal. Rev. 1972. № 6. P. 21.
11. Демьяшевич А. Б., Ужинов Б. М. // Журн. прикл. спектроскопии. 1974. Т. 21. № 3. С. 496.
12. Багдасарьян Х. С. Двухквантовая фотохимия. М.: Наука, 1976. 126 с.

Академия наук УССР  
Институт химии поверхности  
Киев

Поступила в редакцию  
21.II.1990

УДК 541.183

© 1991 г.

*Давыдов А. А., Итина Г. В., Курина Л. Н.*

**ИЗУЧЕНИЕ АДсорбЦИИ ВОДОРОДА НА ОКСИДНОМ  
Zn — Cr — K-КАТАЛИЗАТОРЕ СИНТЕЗА СПИРТОВ МЕТОДАМИ  
ТЕРМОДЕсорбЦИИ И ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

Методами термодесорбции и ИК-спектроскопии исследовано взаимодействие водорода с оксидным Zn—Cr—K-катализатором. Установлено наличие нескольких форм диссоциативно адсорбированного водорода. Показано, что диссоциация водорода сопровождается образованием различных гидридов металлов: Zn—H,  $\begin{matrix} & \text{H} & \\ & / \quad \backslash & \\ \text{Me} & & \text{Me}' \end{matrix}$ , где Me и Me' могут различаться как по природе, так и по степени окисления. Отмечено влияние модификаторов анионной природы на свойства и спектральные проявления гидридов.

Данные о формах адсорбции водорода на Zn — Cr — K-катализаторе синтеза спиртов отсутствуют, в то же время очевидно, что они играют важную роль при выяснении механизма совместного синтеза спиртов на данном контакте. Для установления природы форм адсорбции водорода и выявления центров, с участием которых происходит их образование, были использованы методы ИК-спектроскопии и термодесорбции.

Как было показано еще в одной из первых работ по применению ИК-спектроскопии в адсорбции [1], этот метод может быть успешно применен для выявления отдельных форм адсорбции H<sub>2</sub>. В частности в [1, 2] было показано, что при адсорбции H<sub>2</sub> уже при комнатной температуре на ZnO образуется обратимая форма диссоциативно адсорбированного водорода, проявляющаяся в спектрах в виде групп Zn — H и OH — Zn (полосы поглощения с  $\nu_{\text{Zn-H}}=1709$ ,  $\nu_{\text{OH}}\sim 3500$  см<sup>-1</sup>). Следует отметить, что с тех пор до самого последнего времени не было достигнуто значительных успехов в области спектрального исследования форм адсорбированного водорода на оксидах. Однако работы последних лет позволили показать, что наряду с молекулярными формами адсорбированного водорода, которые наблюдаются как правило, при низкотемпературной (<173 К) адсорбции водорода [3, 4], можно наблюдать и другие формы диссоциативно адсорбированного H<sub>2</sub>. В частности в [5] для ZnO были выявлены помимо полосы  $\nu_{\text{Zn-H}}=1708$  см<sup>-1</sup>, соответствующей  $\nu_{\text{OH}}=3498$  см<sup>-1</sup> ( $\nu_{\text{Zn-D}}=1233$  см<sup>-1</sup>,  $\nu_{\text{OD}}=2585$  см<sup>-1</sup>), полоса 1475 см<sup>-1</sup>, относенная к  $\nu_{\text{Zn-H}}^{\text{Zn}}$ , и полоса 3400 см<sup>-1</sup> — к  $\nu_{\text{OH...O}}^{\text{Zn-D}}$  ( $\nu_{\text{OH...O}}^{\text{Zn-D}}=1075$  см<sup>-1</sup>, значение  $\nu_{\text{OD...O}}=2500$  см<sup>-1</sup>), т. е. многоцентровосвязанные формы адсорбированного водорода, более прочносвязанные с поверхностью (по крайней мере не разрушающиеся при вакуумировании при комнатной температуре). Еще более интересные данные были получены при изучении адсорбции H<sub>2</sub> на Cu — Zn — Cr- и [6] и Zn — Cr [7] катализаторах. В частности была показана зависимость положения полосы колебаний  $\nu_{\text{Me-H}}$  от состава катализатора, что связывается с определенной координа-

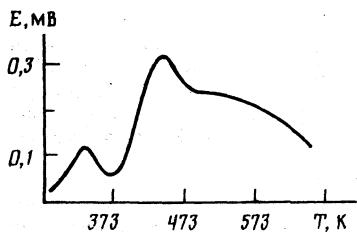


Рис. 1

Рис. 1. Термодесорбционный спектр  $H_2$ , адсорбированного на Zn — Cr — K-катализаторе

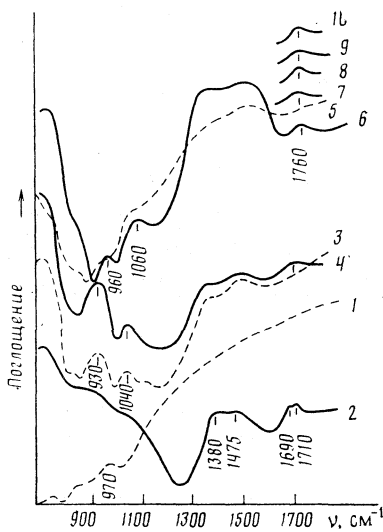


Рис. 2

Рис. 2. ИК-спектры  $H_2$ , адсорбированного на Zn — Cr — K-катализаторе; 1 — окисленный образец ( $O_2$ , 653 К), 2 — взаимодействие с  $H_2$  при 573 К, 3 — образец, обработанный последовательно  $O_2$  при 653 К,  $H_2$  при 653 К, 4 — взаимодействие с  $H_2$  при 298 К, 5 — восстановленный образец ( $H_2$ , 653 К), 6, 7, 8, 9 и 10 — взаимодействие с  $H_2$  при 298, 373, 473, 573 и 673 К соответственно

цией металла [7]. Эти результаты с очевидностью показали, что методом ИК-спектроскопии может быть получена чрезвычайно важная и интересная информация о формах адсорбции водорода, по крайней мере в случае цинксодержащих катализаторов. В данной работе указанный метод был использован для изучения форм адсорбции водорода на оксидном Zn — Cr — K-катализаторе синтеза спиртов.

### Экспериментальная часть

ИК-спектры регистрировали на спектрометре UR-20. Образец Zn — Cr — K-катализатора<sup>1</sup>, предварительно спрессованный в пластину, помещали в специальную кювету, позволяющую проводить вакуумную тренировку образца, напуск адсорбата и регистрацию ИК-спектра с компенсацией газовой фазы без контакта с воздухом [8]. Термодесорбционные измерения выполняли на вакуумно-хроматографической установке в интервале 298—653 К, с линейной скоростью нагрева 15,5 К/мин [9]. Поверхность считали восстановленной после обработки дейтерием или водородом при 653 К в течение 3 ч и последующего вакуумирования (1 ч) при этой температуре, окисленной — после обработки в кислороде (3 ч) при 653 К и последующего вакуумирования (1 ч) при 298 К.

<sup>1</sup> Zn — Cr — K-катализатор приготовлен в ГосНИИметанолпроекте, Северодонецк.

## Обсуждение результатов

В спектре термодесорбции водорода, адсорбированного на восстановленном  $Zn - Cr - K$ -контакте при 298 К выявляются три пика (рис. 1). Поскольку хроматографический анализ для всех трех пиков показал выделение лишь водорода (вода отсутствовала в продуктах десорбции), можно полагать, что водород адсорбируется на катализаторе в трех формах, две из которых десорбируются в интервалах 298–423 и 423–548 К; выше 548 К удаляется третья наиболее прочно связанная форма.

Для представления более полной картины характера взаимодействия водорода с этим контактом и выявления возможностей метода ИК-спектроскопии для регистрации форм адсорбированного водорода были изучены ИК-спектры водорода, адсорбированного на окисленном и восстановленном оксидном  $Zn - Cr - K$ -катализаторе в широком интервале температур. Сразу отметим, что нас интересовали лишь высокотемпературные формы адсорбции водорода, которые могут представлять интерес для реакции синтеза спиртов.

Следует отметить, что окисленные образцы  $Zn - Cr - K$ -катализатора не очень благоприятны для исследования адсорбции водорода, поскольку имеют интенсивное поглощение в области выше  $1300\text{ см}^{-1}$  (рис. 2, спектр 1), что затрудняет выявление полос  $Me - H$ -связей. Очевидно, именно вследствие интенсивного поглощения выше  $1300\text{ см}^{-1}$ , обусловленного типом проводимости системы, в ИК-спектрах водорода, адсорбированного на окисленной поверхности  $Zn - Cr - K$ -катализатора, и не удается выявить полос поглощения, обусловленных  $Zn - H$ -колебаниями, вплоть до температуры взаимодействия 473–573 К.

Однако интенсивно протекающее при этих условиях восстановление катализатора, резко улучшающее его оптические свойства, вследствие изменения типа проводимости [10], позволяет выявить в спектрах адсорбированного водорода<sup>2</sup> полосу  $1710\text{ см}^{-1}$  с плечом при  $1690\text{ см}^{-1}$  (рис. 2, спектр 2), отнесение которых к колебаниям связей  $Zn - H$  в свете данных [1, 2, 5] по изучению адсорбции  $H_2$  на  $ZnO$  не вызывает сомнений. Присутствие второй полосы (плеча  $1690\text{ см}^{-1}$ ), очевидно, обусловлено неоднородностью ионов цинка в исследуемом катализаторе и возможностью образования  $Zn - H$ -связей с такими отличающимися по свойствам ионами цинка. Наблюдение за областью колебаний  $OH$ -связей для данного образца не представляется возможным вследствие сильного поглощения образцов в этой области спектра.

Ближние спектральные проявления адсорбции водорода были обнаружены и для восстановленного в  $H_2$  катализатора. Действительно, в этом случае полоса  $1700\text{ см}^{-1}$  появляется в ИК-спектрах после адсорбции  $H_2$  уже при 298 К (рис. 2, спектр 4), как и в случае  $ZnO$  [1, 2, 5]. Обращает на себя внимание и еще одна особенность спектрального проявления этой формы адсорбции водорода, а именно зависимость положения полосы по-

<sup>2</sup> При этом происходит выявление и других полос в низкочастотной области спектра ( $1300\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ ) (рис. 2, спектр 2), часть из них может характеризовать и  $Me - H$ -колебания, например полоса  $1475\text{ см}^{-1}$  близка к наблюдаемой при адсорбции  $H_2$  в случае  $ZnO$  [5] полосе, характеризующей  $\nu$



следующих нами катализаторов в указанной области поглощают колебания связей карбонатных комплексов, очевидно, захваченных объемом, что затрудняет однозначное отнесение наблюдаемых полос, и спектральные проявления этих форм адсорбции будут обсуждены при изучении адсорбции  $D_2$ .

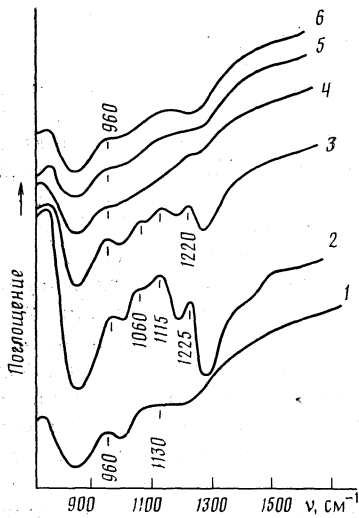


Рис. 3

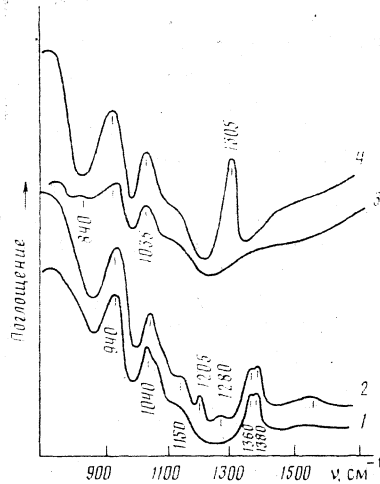


Рис. 4

Рис. 3. ИК-спектры  $D_2$ , адсорбированного на восстановленном ( $D_2$ , 653 К) Zn — Cr — K-катализаторе (1), 2 — адсорбция  $D_2$  при 298 К; 3, 4, 5 и 6 — адсорбция  $D_2$  при 298, 373, 573 и 673 К

Рис. 4. ИК-спектры  $D_2$ , адсорбированного на Zn — Cr-катализаторах; 1 — восстановленный  $ZnCr_2O_4$ , 2 — адсорбция  $D_2$  при 298 К, 3 — восстановленный катализатор  $ZnO \cdot ZnCr_2O_4$ , 4 — адсорбция  $D_2$  при 298 К

глощения  $\nu_{Zn-H}$  от условий предварительной обработки и присутствия в образце примесных ионов карбонатов, что, очевидно, взаимобусловлено. Так, в только что разобранным случае обработка образца заключалась в предварительной тщательной очистке образца от карбонатов путем выжигания в кислороде при 653 К и последующем восстановлении в водороде при той же температуре. После такой обработки образца в его спектрах (рис. 2, спектр 3) наблюдается лишь небольшая доля карбонатных соединений, которые, по-видимому, удерживаются объемом твердого тела. В случае же прямого восстановления Zn — Cr — K-катализатора при 653 К в спектре регистрируется значительно большая концентрация карбонатов (рис. 2, спектр 5), и для такого образца наблюдаются отличия в спектральных проявлениях обсуждаемой формы адсорбированного водорода.

Полоса поглощения водорода, адсорбированного при 298 К, наблюдается при  $1760 \text{ см}^{-1}$  (рис. 2, спектр 6), что может быть связано с модифицирующим действием карбонатов на состояние ионов цинка, с участием которых происходит образование гидрида. Изменение  $\nu_{Zn-H}$ , очевидно, должно отражаться на энергетических характеристиках этой формы адсорбции и ее реакционной способности. В то же время следует отметить, что отнесение полосы в области  $1710-1760 \text{ см}^{-1}$  к Zn — H-колебаниям не вызывает сомнений (несмотря на присутствие в исследуемых образцах примесных ионов карбонатов). Во-первых, об этом свидетельствует отсутствие в данной области спектра полос поглощения при исследованиях Zn — Cr — K-образцов при всех используемых обработках (за исключением адсорбции водорода), в том числе при адсорбции других реагентов, включая адсорбцию  $CO$ ,  $CO_2$ , и во-вторых, — величина изотопного сдвига при адсорбции  $D_2$  для этого колебания, характерна для Zn — H-колебания.

Гидридные комплексы сохраняются на поверхности и при повышенных температурах взаимодействия (рис. 2, спектры 7–10), т. е. при температурах протекания реакций сохраняется определенное покрытие по этим формам, и они могут принимать участие в процессах, протекающих на поверхности.

Была изучена адсорбция  $D_2$  на восстановленном катализаторе. Для исследования в этом случае был выбран катализатор с практически полным удалением всех примесных карбонатов (рис. 3, спектр 1) и тщательно восстановленный. О восстановлении судили по изменению спектра в области колебаний связей  $Me - O$  поверхности и добивались максимально возможного снижения интенсивности полос обусловленных колебаниями этих связей. Вследствие интенсивного поглощения, обусловленного колебаниями связей поверхностный катион — кислород (область  $700 - 1000 \text{ см}^{-1}$ , рис. 2, спектр 1), сложно выявить колебания  $Me - D$ -связей для окисленного образца, и поэтому на окисленном образце адсорбцию  $D_2$  не изучали.

Адсорбция  $D_2$  при 298 К на восстановленном катализаторе приводит к появлению в ИК-спектре ряда полос — 960, 1060, 1115,  $1225 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3, спектр 2). Рассчитанная величина изотопного сдвига (1,35) позволяет заключить, что наблюдаемая в этом спектре полоса при  $1225 \text{ см}^{-1}$  соответствует  $Zn - D$ -колебанию, и ее присутствие обусловлено изотонным сдвигом формы адсорбции водорода, характеризующейся полосой  $1710 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{Zn-H}$ ). Полное разрушение этой формы адсорбции наблюдается при 373 К и, очевидно, ей может быть поставлен в соответствие первый пик на термодесорбционной кривой. Образование такой формы адсорбции с учетом малых отличий в спектральных проявлениях может быть предположено по аналогии с [1, 2, 5].

Особый интерес вызывают другие пики, также наблюдаемые в ИК-спектре адсорбированного водорода, из которых наиболее четко фиксируются полосы  $960, 1060$  и  $1115 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3, спектр 2). По аналогии с рассуждениями, приведенными для  $ZnO$  [5], мы склонны объяснить присутствие этих полос образованием форм адсорбированного водорода с многоцентровой его адсорбцией — стабилизация  $H_2$  с участием нескольких атомов металла. Действительно, по крайней мере полоса  $1060 \text{ см}^{-1}$  близка к наблюдаемой при адсорбции  $D_2$  на  $ZnO$  ( $1075$ ) и отнесенной к  $\nu_{Zn-D}$ .

Подобное отнесение может быть дано и для наблюдаемой нами

полосы. Некоторое изменение в ее положении по сравнению с  $ZnO$  может быть связано как с возможными изменениями в свойствах ионов цинка в  $Zn - Cr - K$ -образцах, так и присутствием других катионов металлов в исследуемом нами образце. С этими же факторами, очевидно, связано и присутствие других близких по положению полос в обсуждаемой области. По крайней мере нельзя исключить возможности образования комплексов

типа  $\begin{matrix} D \\ / \quad \backslash \\ Zn \quad Cr \end{matrix}$ ,  $\begin{matrix} D \\ / \quad \backslash \\ Zn \quad K \end{matrix}$ ,  $\begin{matrix} D \\ / \quad \backslash \\ K \quad Cr \end{matrix}$ ,  $\begin{matrix} D \\ / \quad \backslash \\ Zn \quad Zn \end{matrix}$ , где  $Zn$  еще может

иметь и различную степень окисления (0, 1, 2). На наличие таких степеней окисления цинка указывают данные, полученные нами при изучении свойств поверхности этого катализатора при восстановлении.

Детальная интерпретация наблюдаемых полос и установление соответствия между ними и структурой центра адсорбции в настоящее время не представляется возможной вследствие отсутствия методов, позволяющих установить строение центров на поверхности многокомпонентных гетерогенных систем. Следует отметить, что наблюдаемые формы многоцентро-

вой адсорбции имеют различную термостабильность (рис. 3, спектры 2—6), но они более прочно связаны с поверхностью, чем в комплексах Zn—H, что не удивительно, некоторые из них не разрушаются даже десорбцией при 673 К (рис. 3, спектр 6) и, очевидно, десорбцией этих форм и обусловлено наличие в спектрах термодесорбции второго и третьего пиков.

Была изучена также адсорбция  $H_2(D_2)$  на  $ZnCr_2O_4$  и  $ZnO \cdot ZnCr_2O_4$ . Для этих систем были четко зафиксированы формы адсорбции водорода, проявляющиеся в спектре в виде колебания связи Zn—D (полосы 1205, 1280  $cm^{-1}$  — для  $ZnCr_2O_4$  и 1305  $cm^{-1}$  — для  $ZnO \cdot ZnCr_2O_4$ ) (рис. 4, спектры 2, 4), т. е. очевидна зависимость положения полос Me—H от состава катализатора, также отмечавшаяся в [7] и обусловленная по-видимому, изменениями в ближайшем окружении центра. Наблюдение же за другими формами адсорбции было затруднено наложением полос, им соответствующих, на спад собственного поглощения катализаторов и достаточно интенсивные полосы, обусловленные составными колебаниями решетки, мало меняющимися даже после восстановления катализатора.

#### Список литературы

1. Eischens R. P., Pliskin W. A., Low M. J. D. // Catal. 1962. № 180. P. 180.
2. Dent A. L., Kokes R. J. // J. Phys. Chem. 1969. V. 73. P. 3772.
3. Kazansky V. B., Borovkov V. Yu., Kustov L. M. // 8-th Int. Congr. Catal. Weinheim. 1985. V. 6. P. 85.
4. Maslov S. Yu., Denisenko L. A., Tsyganenko A. A., Filimonov V. N. // React. Kinet. Catal. Lett. 1982. V. 20. № 3—4. P. 273.
5. Boccuzzi F., Borello E., Zecchina A. et al. // J. Catal. 1978. V. 51. P. 150.
6. Busca G., Vaccari A. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1989. № 12. P. 788.
7. Busca G., Vaccari A. // J. Catal. 1987. V. 108. P. 491.
8. Щекочихин Ю. М., Давыдов А. А. М., 1983.— Деп. в ВИНТИ № 5014—83.
9. Итина Г. В., Князева Е. М., Галанов С. И. и др. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 12. С. 3225.
10. Вавилов В. С. Действие излучений на полупроводники. М.: Физматгиз, 1963. 264 с.

Томский государственный университет  
Академия наук СССР  
Сибирское отделение  
Институт катализа  
Новосибирск

Поступила в редакцию  
20.IV.1990



**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.  
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 536.541+544.2

© 1991 г.

*Береснев А. Н., Кириевская М. М., Станьков И. Н.,  
Сакодынский К. И., Петрунин В. А.***АДДИТИВНАЯ СХЕМА РАСЧЕТА ИНДЕКСОВ УДЕРЖИВАНИЯ  
ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

Проведена систематизация опытных данных по величинам удерживания на неподвижной жидкой фазе (НЖФ) СКТ-ФТ-100х более 200 фосфорорганических соединений (ФОС). Установлено, что аддитивная схема расчета индексов удерживания выполняется при условии применения укрупненных фрагментов сложных молекул ФОС, а не отдельных атомов и связей, как это было предложено рядом авторов. Показано, что разработанный принцип количественной оценки вкладов отдельных фрагментов ФОС в величины удерживания позволяет с помощью газожидкостной хроматографии изучать слабые межмолекулярные взаимодействия в растворах как суммарно, так и отдельные виды этих взаимодействий.

Фосфорорганические соединения (ФОС) находят практическое применение в самых различных областях народного хозяйства в качестве пластификаторов, экстрагентов, катализаторов, стабилизаторов синтетических материалов, комплексонов, ядохимикатов для защиты растений от различных вредителей и т. д.

С помощью газожидкостной хроматографии (ГЖХ) можно не только разделять и количественно определять отдельные компоненты смесей, но и исследовать ряд физико-химических характеристик веществ, в частности изучать слабые межмолекулярные взаимодействия в растворах. Так, например, водородная связь и комплексообразование подробно исследовались методом ГЖХ в работах [1, 2]. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии рассмотрены в [3, 4].

Если в качестве неподвижных жидких фаз (НЖФ) или добавок к ним использовать вещества с функциональными группами, склонными к какому-либо определенному виду взаимодействия (водородная связь, донорно-акцепторное взаимодействие и т. д.), то, определяя с помощью ГЖХ индексы удерживания ( $I$ ) сложных молекул и инкременты вкладов отдельных фрагментов этих молекул ( $\delta I$ ), можно количественно оценить их вклад в слабые взаимодействия в растворах. Если при этом провести аналогичный эксперимент на неполярной НЖФ, склонной преимущественно к дисперсному характеру взаимодействия с анализируемыми веще-

ствами, то разность индексов удерживания на двух фазах ( $\Delta I_n^p = I_p - I_n$ ) будет характеризовать специфический характер взаимодействия в растворах.

Значение величины специфического взаимодействия сложных молекул, в частности ФОС, позволит прогнозировать многие их физико-химические свойства, например растворимость в различных средах, реакционную способность, биологическую активность и т. д.

Связь между молекулярной структурой веществ и величинами удерживания в ГЖХ исследовалась весьма обширно [5–18]. Однако аналогичных исследований класса ФОС крайне мало [19–24]. В большинстве из них приведены лишь данные по индексам удерживания (истинным и фосфатным) с целью возможной идентификации соединений, в частности пестицидов. Методы определения фосфорорганических пестицидов с помощью ГЖХ изложены в обзорах [25–29]. Аддитивная схема расчета индексов с оценкой вкладов отдельных фрагментов ФОС до настоящего времени не разработана.

### Экспериментальная часть

Величины удерживания ФОС на НЖФ рассчитывались в виде индексов. Для получения воспроизводимых результатов с ошибкой 1–3 ед. индекса мы пользовались общими рекомендациями, описанными в ряде работ, в частности [30, 31]. В опытах использовались носители, обладающие наименьшей каталитической активностью и отсутствием необратимой адсорбции: целит-545, хроматон-N-AW-DMCS и др. Прирост массы НЖФ был оптимально максимальным (8–12%).

Величина вводимой пробы составляла 0,5–2 мкл. Высококипящие соединения анализировались в виде 1–5%-ных растворов в подходящем растворителе. Температура опыта поддерживалась с точностью  $\pm 1$  К, так как предварительными экспериментами было показано, что изменение температуры колонки на 10 К приводит к изменению величины индекса ФОС на 3–10 ед. Опыты проводились на хроматографах серий «Цвет-100» и ЛХМ-80 с пламенно-ионизационным детектором и катарометром.

В качестве селективной (по отношению к ФОС) НЖФ был выбран метилтрифторпропилсилоксановый полимер СКТ-ФТ-100х (аналог ОВ-210, QF-1), имеющий значения факторов полярности:  $X=1,8$ ;  $Y=2,7$ ;  $Z=4,2$ ;  $U=5,2$ ;  $S=3,7$  [32]. Из этих данных следует, что НЖФ СКТ-ФТ-100х по сравнению с углеводородами обладает всеми видами специфического взаимодействия.

Расчет индексов удерживания ( $I$ ) проводился по известной формуле [31]. Значения инкрементов ( $\delta I$ ) отдельных фрагментов сложных молекул ФОС рассчитывались по величинам удерживания для двух веществ, отличающихся между собой на рассчитываемый фрагмент; например для метиленового звена имеем

$$I(C_3H_7P(O)Cl_2) = 1484 \text{ ед.}$$

$$I(C_2H_5P(O)Cl_2) = 1383 \text{ ед.}$$

$$\delta I(CH_2[AlkP(O)Cl_2]) = 101 \text{ ед.}$$

Для определения инкрементов отдельных фрагментов молекул при разработке аддитивной схемы расчета индексов удерживания ФОС было проанализировано более 200 веществ, принадлежащих к различным гомологическим рядам. Для большинства фрагментов значение инкремента рассчитывалось не менее, чем по 3–4 определениям.

### Обсуждение результатов

Существуют два подхода при разработке аддитивных схем расчета индексов удерживания сложных молекул. Согласно [33–35], общий индекс удерживания вещества ( $I$ ) есть сумма инкрементов удерживания атомов ( $I_a$ ), связей ( $I_b$ ), неспецифического ( $I_{ia}$ ) и специфического взаимодействия ( $I_{ii}$ ):

$$I = I_a + I_b + I_{ia} + I_{ii}. \quad (1)$$

В работе [36] общее соотношение между величинами удерживания ( $Z$ ) и структурой соединений имеет вид:

$$\lg Z = \sum_1^k n_{ij} T_{ij}, \quad (2)$$

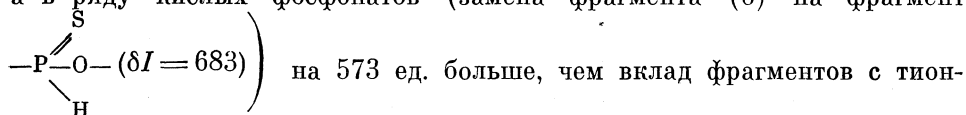
где  $Z$  — элюиционная характеристика (время, объем удерживания; вместо  $\lg Z$  можно использовать  $I$ );  $n_{ij}$  — число структурных элементов (фрагментов) данного типа в молекуле;  $T_{ij}$  — вклад структурного элемента в величину  $Z$  (инкремент).

Предварительными расчетами было показано, что вклады в величину индекса удерживания атома фосфора, гетероатомов и галогенов в сложных молекулах ФОС не являются постоянными, а зависят от взаимного расположения и структуры соединения в целом. Поэтому первое направление разработки аддитивной схемы расчета индексов удерживания ФОС было отвергнуто. В основу предлагаемой нами аддитивной схемы расчета индексов удерживания положено предположение о постоянстве вкладов в межмолекулярные взаимодействия в растворах укрупненных фрагментов молекул (детализация уравнения (2)), что находится в соответствии с современными представлениями об аддитивности физико-химических свойств [37]. Значения вкладов всех метиленовых групп в алкоксильных радикалах ФОС, кроме первой, определялись экспериментально. Так как опытным путем вклад метиленовой группы при фосфоре (первой) определить нельзя, то значения инкремента для нее рассчитывались математически на основании найденного нами закона изменения вкладов ( $\delta I$ ) от пятой метиленовой группы (через все остальные) до первой.

Особое внимание при расчете инкрементов индексов удерживания ( $\delta I$ ) сложных молекул ФОС обращалось на правильный выбор центрального фрагмента. Так как ближайшие заместители при фосфоре влияют на величину  $\delta I$ , то состав центрального фрагмента подбирался таким образом, чтобы изменение остальных структурных групп в сложных молекулах ФОС не влияло на величину инкремента центрального фрагмента.

Из данных табл. 1 следует, что при переходе от трехкоординационного фосфора к четырехкоординационному наблюдается скачок в величине  $\delta I$  центрального фрагмента. На основании значений инкрементов, помещенных в табл. 1, можно оценивать различие в величинах удерживания и предсказывать порядок элюирования различных аналогов и изомеров ФОС, отличающихся структурой центрального фрагмента.

Из данных табл. 1 следует, что вклад в величину удерживания центрального фрагмента ФОС с фосфорильным кислородом в ряду эфирогалогенангидридов (фрагменты 2—3, 4—5, 8—9, 10—11, 14—15) на 141 ед., а в ряду кислых фосфонатов (замена фрагмента (6) на фрагмент



ной серой. Это можно объяснить только наличием более сильного специфического взаимодействия указанного фрагмента с НЖФ по фосфорильному кислороду, чем по тионной сере. Известно, что полярность связи  $\text{P}=\text{O}$ , благодаря которой наблюдается специфическое взаимодействие молекул в растворе, намного больше полярности связи  $\text{P}=\text{S}$  [38, 39].

Значения инкрементов индексов удерживания ( $\delta I$ ) центральных фрагментов молекул ФОС на СКТ-ФТ-100х

Фрагмент	120° C	Фрагмент	180° C	Фрагмент	180° C	Фрагмент	180° C
-PCl <sub>2</sub> (1)	702		1256		1035		1232
-P(O)Cl (2)	1184		1222		897		1183
-P(S)Cl <sub>2</sub> (3)	1044		1208		1398		1041
-P(O)F <sub>2</sub> (4)	841						
-P(S)F <sub>2</sub> (5)	698		1063				

Значения инкрементов ( $\delta I$ ) метиленовых групп ФОС на СКТ-ФТ-100х при их различном расположении в заместителях линейного и разветвленного строения

СН <sub>2</sub>	1	2	3	4	5	2	3	4	5	СН <sub>2</sub>	2	3
	линейное					разветвленное						
I	100	100	100	100	100	16	16	16	16	III	62	65
II	64	78	86	94	100	76	84			IV	44	65

Примечания. 1—5 — номера СН<sub>2</sub>-групп; данные, приведенные для пятой группы, относятся и к следующим группам. Расположение СН<sub>2</sub>-групп: I — в алкильном заместителе, II, III и IV — в алкоксильном заместителе кислых фосфонатов и эфиргалогенанигридов алкилфосфоновых кислот, диэфиров алкилфосфоновых кислот и полных эфиров ортофосфорной кислоты соответственно (вторая и третья группы при С<sub>1</sub> и С<sub>2</sub>). В случае линейного строения для II приведены расчетные данные.

Замена эфирного кислорода на тиольную серу (см. фрагменты 13 и 12 в табл. 1), наоборот, увеличивает значение инкремента индекса удерживания на 215 ед. Это можно объяснить тем, что ни эфирный кислород, ни тиольная сера не склонны к специфическому взаимодействию, а проявляют лишь дисперсионный характер взаимодействия в растворах. А так как значение поляризуемости серы, определяющей дисперсионное взаимодействие, намного больше поляризуемости кислорода [40], то общий вклад фрагмента с тиольной серой в величину удерживания больше вклада фрагмента с эфирным кислородом.

При тион-тиольной изомеризации (см. фрагменты 15 и 12 в табл. 1) эффекты замены тионной серы на фосфорильный кислород и эфирного кислорода на тиольную серу складываются  $\delta\delta I = 141 + 215 = 356$  ед. (экспериментальное значение 357 ед.), в результате чего инкремент индекса удерживания возрастает более значительно, т. е. второй фрагмент по сравнению с первым получает двойной выигрыш в межмолекулярных взаимодействиях в растворах: в первом случае — за счет специфического взаимодействия при замене тионной серы на фосфорильный кислород, а во втором — за счет дисперсионного взаимодействия при замене эфирного кислорода на тиольную серу.

Из данных табл. 1 также видно, что замена ангидридного хлора на фтор в центральном фрагменте молекул ФОС уменьшает значение инкремента индекса удерживания на 170 ед. на один атом галогена (фрагменты 8—10, 9—11) и на 344 ед. на два (фрагменты 2—4, 3—5). Это можно объяснить повышением парциального давления пара фторированных соединений по сравнению с их хлорсодержащими аналогами.

Одна из особенностей индекса удерживания заключается в том, что в любом гомологическом ряду его значение увеличивается на 100 ед. на каждую СН<sub>2</sub>-группу, за исключением первых членов ряда [31]. Однако в работах [41—46] было показано, что значения инкрементов метиленовых групп зависят от положения, величины и относительной длины алкильных цепей. Подробного исследования вклада метиленовых групп для класса ФОС проведено не было. При расчете индексов удерживания большого количества ФОС было установлено, что вклад метиленовых групп в эту величину зависит от их местоположения по отношению к атому фосфора, типа заместителя, в котором расположена метиленовая группа, а также от его пространственного строения (см. табл. 2).

Значения инкрементов индексов удерживания фрагментов молекул ФОС, содержащих ненасыщенные связи

Фрагмент	$\delta I$	Фрагмент	$\delta I$
алкильный радикал		алкоксильный радикал	
$[\text{Alk}]C\equiv C[P(O)Cl_2]$	254	$[\text{AlkP}(S)(Cl)OCH_2CH_2]C\equiv CH$	132
$[\text{Alk}]C\equiv C[P(S)Cl_2]$	254	$[\text{AlkP}(S)(Cl)OCH_2CH_2]CH=CH_2$	189
$[\text{Alk}]C\equiv C[CH_2P(O)Cl]$	254		
$CH_2=C=CH[P(O)Cl_2]$	250		
$CH_2=C=CH[P(S)Cl_2]$	250		

Значение инкремента метиленовой группы, расположенной в алкильном радикале ФОС линейного строения равно 100 ед., т. е. как у углеводородов нормального строения (при  $n_c > 3$ ) и не зависит от места расположения по отношению к атому фосфора. Величина вклада в индекс удерживания  $CH_2$ -группы, находящейся в алкоксильном радикале линейного строения, начинает заметно снижаться от четвертого атома углерода по мере приближения к атому кислорода у фосфора. Это можно объяснить индуктивным характером межмолекулярного взаимодействия в алкоксильной цепи заместителя. Вклад метиленовых групп, стоящих в *изо*-положении, меньше, чем вклад аналогичных групп в линейной цепи и зависит от структуры соединения. На величину вклада этих групп в индекс удерживания, по-видимому, оказывают влияние стерические факторы (объемность близлежащих радикалов).

Данные табл. 2 позволяют рассчитывать вклад углеводородных заместителей в сложных молекулах ФОС, не содержащих гетероатомов, в общий индекс удерживания. Так как углеводородные фрагменты взаимодействуют в растворах по дисперсионному механизму, то выполненный расчет инкрементов для этих групп на фазе СКТ-ФТ-100х будет удовлетворительно оправдываться на НЖФ любой природы.

Вклад в индекс удерживания фрагментов, содержащих ненасыщенные связи в алкильном радикале, не зависит от замены фосфорильного кислорода на тионную серу и от расположения связи по отношению к атому фосфора (см. табл. 3), что указывает на независимость этих фрагментов от фосфора при межмолекулярных взаимодействиях в растворах. Вклад в величину удерживания фрагментов ФОС, содержащих кратную связь в алкоксильном радикале, зависит от ее расположения по отношению к атому фосфора. Приведенные в табл. 3 примеры различных вкладов фрагментов ФОС, содержащих кратную связь, также указывают на взаимное влияние всех структурных групп на слабые межмолекулярные взаимодействия в растворах.

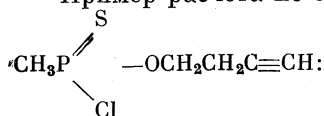
Полученные экспериментальные значения инкрементов индексов удерживания укрупненных фрагментов сложных молекул ФОС (см. табл. 1–3) позволили использовать их в аддитивной схеме априорного расчета величин удерживания на СКТ-ФТ-100х. В табл. 4 приведено в качестве примера сопоставление опытных и рассчитанных по аддитивной схеме индексов удерживания для 38 ФОС.

## Сопоставление опытных и расчетных значений индексов удерживания некоторых ФОС

Соединение	Опыт	Расчет
	120° C	
CH <sub>3</sub> PCl <sub>2</sub>	800	802
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> PCl <sub>2</sub>	902	902
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> PCl <sub>2</sub>	1203	1202
CH <sub>3</sub> P(O)Cl <sub>2</sub>	1286	1284
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> P(O)Cl <sub>2</sub>	1383	1384
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> P(O)Cl <sub>2</sub>	1484	1484
<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> P(O)Cl <sub>2</sub>	1400	1400
CH <sub>3</sub> P(S)Cl <sub>2</sub>	1145	1144
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> P(S)Cl <sub>2</sub>	1241	1244
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> P(S)Cl <sub>2</sub>	1342	1344
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> P(S)Cl <sub>2</sub>	1548	1544
CH <sub>3</sub> P(S)F <sub>2</sub>	798	798
<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> P(S)F <sub>2</sub>	916	914
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> P(S)F <sub>2</sub>	1196	1198
<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> P(O)F <sub>2</sub>	1057	1057
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> P(O)F <sub>2</sub>	1344	1341
	180° C	
CH <sub>3</sub> P(=O)(H)OCH <sub>3</sub>	1417	1420
CH <sub>3</sub> P(=O)(H)OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	1673	1678
CH <sub>3</sub> P(=O)(Cl)OC <sub>3</sub> H <sub>7-<i>изо</i></sub>	1520	1526
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> P(=O)(Cl)OC <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	1838	1830
CH <sub>3</sub> P(=O)(Cl)OC <sub>4</sub> H <sub>9-<i>изо</i></sub>	1476	1475
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> P(=S)(Cl)OC <sub>3</sub> H <sub>7-<i>изо</i></sub>	1486	1481
CH <sub>3</sub> P(=O)(F)OC <sub>4</sub> H <sub>9-<i>изо</i></sub>	1445	1449
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> P(=O)(F)OC <sub>3</sub> H <sub>7-<i>изо</i></sub>	1454	1453
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> P(=O)(F)OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	1849	1857
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> P(=O)(F)OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	1759	1757
CH <sub>3</sub> P(=S)(F)OCH <sub>3</sub>	1062	1061

Соединение	Опыт	Расчет
$\begin{array}{l} \text{CH}_3\text{P} \begin{array}{l} \diagup \text{S} \\ \diagdown \text{F} \end{array} - \text{CHC}_3\text{H}_7 \\ \quad \quad \quad   \\ \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	1399	1395
$\begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5\text{P} \begin{array}{l} \diagup \text{S} \\ \diagdown \text{F} \end{array} - \text{OC}_4\text{H}_9\text{-}i\text{изо} \end{array}$	1407	1401
$\begin{array}{l} \text{CH}_3\text{P} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{Cl} \end{array} - \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH} \end{array}$	1441	1437
$\begin{array}{l} \text{CH}_3\text{P} \begin{array}{l} \diagup \text{S} \\ \diagdown \text{Cl} \end{array} - \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	1496	1494
CH <sub>3</sub> P(S) (OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1277	1269
CH <sub>3</sub> P(S) (OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	1433	1425
CH <sub>3</sub> P(S) (OC <sub>4</sub> H <sub>9-и</sub> зо) (OCH <sub>3</sub> )	1480	1485
CH <sub>3</sub> P(O) (OC <sub>4</sub> H <sub>9-и</sub> зо) (SCH <sub>3</sub> )	1870	1874
O=P(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	1658	1658
O=P(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	1916	1916
O=P(OC <sub>3</sub> H <sub>7-и</sub> зо) <sub>3</sub>	1787	1790

Пример расчета по аддитивной схеме для соединения



$$I_{\text{расч}} = \delta I(\text{CH}_3) + \delta I \left( \begin{array}{l} \text{S} \\ \diagup \\ -\text{P} \begin{array}{l} \diagdown \text{Cl} \end{array} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \right) + \delta I(\text{CH}_2(1)) + \delta I(\text{CH}_2(2)) + \\ + \delta I(\text{C}\equiv\text{CH}) = 100 + 1063 + 64 + 78 + 132 = 1437,$$

$$I_{\text{опыт}} - I_{\text{расч}} = 1441 - 1437 = 4 \text{ ед.}$$

Результаты, приведенные в табл. 4, показывают, что расхождение между опытными и расчетными значениями индексов удерживания ФОС не превышает  $\pm 8$  ед. Это указывает на то, что разработанная нами аддитивная схема расчета величин удерживания с использованием укрупненных фрагментов ФОС позволила в значительной степени учесть взаимное влияние отдельных атомов и связей при слабых взаимодействиях в растворах. С помощью аддитивной схемы расчета индексов удерживания можно количественно оценить вклады отдельных фрагментов, а в некоторых случаях и вид межмолекулярных взаимодействий в растворах. Изменяя природу НЖФ и подбирая ее преимущественно с каким-либо определенным видом взаимодействия, удается более тонко исследовать склонность ФОС к этим видам взаимодействий в растворах. Полученный экспериментальный материал позволяет также прогнозировать порядок элюирования ФОС, оценивать вероятную степень их разде-



ления и может быть полезен при идентификации неизвестных соединений в технологических смесях и в объектах окружающей среды.

#### Список литературы

1. Иогансен А. В., Куркчи Г. А. // Физико-химическое применение газовой хроматографии. М.: Химия, 1973. С. 122–186.
2. Purnell J. H., Wasik S. P., Juvet R. S. // Acta chim. Acad. Sci. Hung. 1966. V. 50. P. 204.
3. Вигдергауз М. С., Измайлов Р. И. Применение газовой хроматографии для определения физико-химических свойств веществ. М.: Наука, 1970. 160 с.
4. Киселев А. В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. шк., 1986. 360 с.
5. Rohrschneider Z. // J. Chromatogr. 1969. V. 39. № 2. P. 383.
6. McReynolds W. O. // J. Chromatogr. Sci. 1970. V. 8. № 4. P. 685.
7. Evans M. B., Smith J. F. // J. Chromatogr. 1961. V. 5. № 2. P. 300.
8. Shomburg G. // Z. anal. Chem. 1963. B. 200. № 2. S. 360.
9. Vigdergaus M. S., Maryunov A. A. // Chromatographia. 1971. V. 4. P. 463.
10. Kovac A. W. // J. Chromatogr. 1971. V. 58. № 1. P. 81.
11. Чмиль В. Д. // Журн. аналит. химии. 1985. Т. 40. № 6. С. 1076.
12. Гарбузов В. Г., Мишарина Т. А., Аэров А. Ф., Головня Р. В. // Там же. 1985. Т. 40. № 4. С. 709.
13. Bereskin V. G., Ritunsky V. N. // J. Chromatogr. 1984. V. 284. № 1. P. 247.
14. Герасименко В. А., Набивич В. М. // Журн. аналит. химии. 1982. Т. 37. № 1. С. 110.
15. Головня Р. В., Гарбузов В. Г., Аэров А. Ф. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979. № 8. С. 1769.
16. Головня Р. В., Григорьева Д. Н. // Журн. аналит. химии. 1985. Т. 40. № 3. С. 515.
17. Stead A. H., Gill R., Evans A. T., Moffat A. C. // J. Chromatogr. 1982. V. 234. № 2. P. 277.
18. Набивич М. В., Бурьян П., Мацек И. // Журн. аналит. химии. 1988. Т. 43. № 7. С. 1288.
19. Головкин Г. В., Смельченко А. И., Зотов Л. Н., Сазонов С. Е. // Там же. 1989. Т. 35. № 5. С. 964.
20. Gandhe V. R., Randay Purnanand, Sharma R. K. et al. // J. Chromatogr. 1981. V. 219. № 2. P. 297.
21. Зотов Л. Н., Головкин Г. В. // Тез. докл. 4-й Всесоюз. конф. по аналитической химии. М., 1980. С. 68.
22. Bowman M., Beroza M. // J. Assoc. Offic. Anal. Chem. 1970. V. 53. № 3. P. 499.
23. Пивоваров Г. А., Сакодынский К. И. // Новые сорбенты для хроматографии. 1971. Вып. 16. С. 115.
24. Розанов Л. В., Новиков В. Ф., Вигдергауз М. С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. Иваново. 1983. Т. 26. № 10.
25. Gram S. P., Risby T. A., Fild L. R., Ju W. L. // Anal. Chem. 1988. V. 52. P. 324. R.
26. Thorburg W. // Ibid. 1979. V. 51. P. 198R.
27. Smart N. A., Hill A. A., Ronghan P. A. // Analyst (L.). 1978. V. 103. P. 770.
28. Старилова С. В., Дедков Ю. М. // Завод. лаб. 1988. Т. 54. № 5. С. 4.
29. Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде (Под ред. М. А. Кисленко. М.: Колос, 1983. С. 57–130.
30. Головня Р. В., Арсеньев Ю. Н. // Успехи химии. 1973. Т. 42. № 12. С. 2224.
31. Kovats E. // Helv. Chem. Acta. 1958. V. 41. P. 1915.
32. Вигдергауз М. С. // Журн. аналит. химии. 1984. Т. 39. № 1. С. 151.
33. Takacs T., Czentirmai Z., Malin D. // J. Chromatogr. 1971. V. 65. P. 121.
34. Karlar L., Szita C., Takacs J. // Ibid. 1971. V. 60. № 1. P. 115.
35. Takacs J. M. // J. Chromatogr. Sci. 1973. V. 11. № 4. P. 210.
36. Березкин В. Г., Мысак А. Е., Полак Л. С., Янотовский М. И. // Нефтехимия. 1965. Т. 5. № 3. С. 430.
37. Пальм В. А. Введение в теоретическую органическую химию. М.: Высш. шк., 1974. 446 с.
38. Раевский О. А., Морозова И. Д., Петрова Л. Е., Халигов Ф. Т. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1970. № 8. С. 1725.
39. Раевский О. А., Верецагин А. А., Халигов Ф. Т. // Там же. 1972. № 2. С. 353.
40. Бацапов С. С. Структурная рефрактометрия. М.: Высш. шк., 1976. 303 с.
41. Rohrschneider Z. // J. Chromatogr. 1969. V. 58. № 10. P. 439.

42. Jojak J., Janak J., Rijks J. A. // Ibid. 1977. V. 135. № 1. P. 71.  
43. Головня Р. В., Журавлева И. Л. // Журн. аналит. хим. 1974. Т. 29. № 7. С. 1406.  
44. Головня Р. В., Григорьева Д. Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 6. С. 1240.  
45. Набевич В. М., Берлизов Ю. С., Дмитриков В. П. // Журн. аналит. химии. 1982. Т. 37. № 3. С. 480.  
46. Korhaneu Ilpo O. O., Lind Maija // J. Chromatogr. 1985. V. 328. № 2. P. 325.

Всесоюзный научно-исследовательский институт  
химических реактивов  
и особоцистых химических веществ

Поступила в редакцию  
22.XII.1989

Государственный союзный научно-исследовательский институт  
органической химии и технологии  
Москва

УДК 541.183.123

© 1991 г.

*Стоянова О. Ф., Измайлова Д. Р., Селеменов В. Ф.,  
Углянская В. А., Котова Д. Л.*

### СОСТОЯНИЕ ГИДРОКСИГРУППИРОВОК В ИОНИТНЫХ КОМПЛЕКСАХ ЖЕЛЕЗА (III)

Исследовано состояние гидроксигруппировок в фазе ионообменников АНКБ-2, КБ-2, АН-251, насыщенных ионами железа (III) из кислых сульфатных сред. Методами ИК-спектроскопии и термического анализа идентифицированы ОН-группировки: связанные с функциональными группами ионообменников, входящие во внутреннюю и внешнюю среды ионитных комплексов железа (III). Рассчитаны некоторые энергетические параметры водородных связей, образуемых различными гидроксигруппировками в фазе ионитов.

Отличительной особенностью ионов железа (III) является их способность образовывать многочисленные гидроксиформы; ОН-группировки являются неотъемлемой составной частью комплексов железа (III) как в растворах [1], так и в ионитах [2]. В [3, 4] предложены структуры ионитных комплексов железа (III), формирующихся в фазе амфолита АНКБ-2, в состав которых входят ОН-группировки.

В данной работе методами ИК-спектроскопии и термического анализа проведено исследование ОН-группировок, возмущенных водородными связями в ионитных комплексах железа (III), а также определены некоторые параметры водородных связей, образуемых гидроксигруппировками в фазе АНКБ-2.

В ИК-спектроскопии область проявления водородных связей лежит в интервале от 4000 до 2000  $\text{см}^{-1}$ . Универсального метода, позволяющего в случае любого соединения установить принадлежность наблюдаемых полос поглощения в области 4000–2000  $\text{см}^{-1}$  к различным ОН-группировкам не существует. Кроме того, амфолит АНКБ-2 в Fe-форме представляет собой сложную систему [3]. Поэтому нами был использован метод сравнения, который заключался в сопоставлении образцов амфолита АНКБ-2, содержащего два типа функциональных групп (карбоксильную и пиридиновую) с ИК-спектрами образцов ионообменников КБ-2 и АН-251, включающих карбоксильные и пиридиновые группы соответственно. При анализе спектров использовались также данные о состоянии воды в комплексах железа (III) с низкомолекулярными аналогами амфолита АНКБ-2.

#### Экспериментальная часть

В работе исследовали образцы амфолита АНКБ-2 в H-Cl-форме и анионита АН-251 в Cl-форме. Для насыщения сорбентов ионами железа (III) в статических условиях использовали растворы сульфата железа (III) с  $\text{pH}=1,2$  и концентрациями ионов железа (III), равными 0,10 и 10,00 г/л.

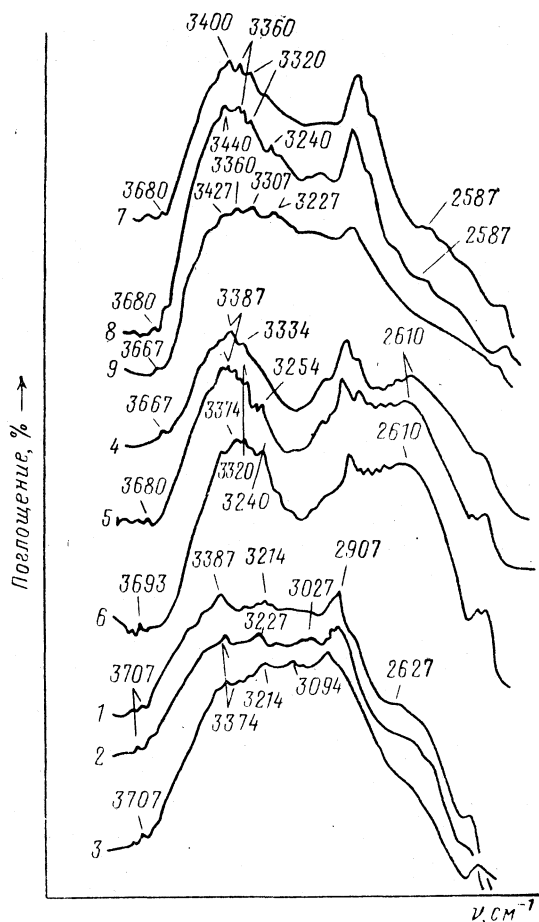


Рис. 1. ИК-спектры образцов Н-формы (1) и Fe-формы (2, 3) катионита КБ-2; Cl-формы (4) и Fe-формы (5, 6) анионита АН-251; Н — Cl-формы (7) и Fe-формы (8, 9) амфолита АНКБ-2 при концентрации Fe(III) в сорбционном растворе  $[Fe^{3+}] = 0,1$  (2, 5, 8) и 10,0 г/л (3, 6, 9)

Термическую дегидратацию сорбента проводили на дериватографе марки «Паулик, Паулик и Эрдеи». Образцы нагревали на воздухе при атмосферном давлении до  $250^{\circ}C$  в открытом платиновом тигле, эталон  $Al_2O_3$ , скорость нагревания 5 К/мин, чувствительность шкалы ДТА —  $1/3$ . На спектрофотометре «Спекорд ИР-75» были получены спектрограммы воздушно-сухих образцов ионообменников в Fe-форме, а также образцов, высушенных при температурах 67, 100 и  $125^{\circ}C$ .

#### Обсуждение результатов

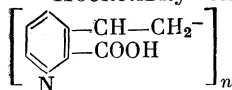
На рис. 1 приведены фрагменты спектрограмм Н- и Fe-формы катионита КБ-2 в области проявления водородной связи. Для катионита КБ-2 в водородной форме характерно наличие трех максимумов поглощения при  $3707\text{ см}^{-1}$  (колебания ОН-групп, невозмущенных водородными связями),  $3387\text{ см}^{-1}$  (колебания ОН-групп, связанных водородными связями по типу «вода — вода») и  $3214\text{ см}^{-1}$  (колебания ОН-групп, связанных с карбоксильной группой).

На спектрограммах образца, контактировавшего в статических условиях с раствором сульфата железа с концентрацией 0,1 г/л, все выше-названные максимумы полос поглощения сохраняются, но происходит перераспределение их интенсивностей. Кроме того, появляется интенсивный максимум при  $3027\text{ см}^{-1}$ , характеризующий водородные связи гидроксигруппировок, связанных с железом (III).

Сопоставление спектрограмм катионита КБ-2 в Fe-форме показало, что с увеличением концентрации железа (III) интенсивность полосы поглощения при  $3027\text{ см}^{-1}$  увеличивается (рис. 1). Такая интерпретация полосы поглощения при  $3027\text{ см}^{-1}$  подтверждается появлением в спектре железосодержащего катионита по сравнению со спектром его образца в H-форме максимума поглощения при  $1020\text{ см}^{-1}$ , связанного с деформационными колебаниями гидроксигруппы во фрагменте Fe—ОН. Как известно [5], деформационные колебания  $\delta_{\text{Me-он}}$  проявляются тогда, когда гидроксигруппы выступают в качестве лигандов.

На спектрограммах анионита АН-251 в Cl-форме (рис. 1) в области  $3800\text{--}2000\text{ см}^{-1}$  выделяются максимумы, ответственные за колебания ОН-групп, не связанных водородными связями ( $3667\text{ см}^{-1}$ ), колебания ОН-групп, связанных водородными связями по типу «вода — вода» ( $3387\text{ см}^{-1}$ ), колебания ОН-групп, связанных водородными связями с пиридином ( $3334\text{ см}^{-1}$ ). На спектрах железосодержащего анионита АН-251, контактировавшего с растворами сульфата железа (III) с концентрациями 0,1 и 10,0 г/л появляются полосы поглощения с максимумами при  $3254$  и  $3240\text{ см}^{-1}$ , относящиеся к проявлению водородных связей гидроксигруппировок, входящих во внутреннюю сферу ионитного комплекса железа (III) (рис. 1).

Поскольку смола АНКБ-2 имеет два типа функциональных групп



в спектре ее образца в H-хлоридной форме следовало ожидать проявления колебаний гидроксигруппировок, гидратирующих карбоксильные и пиридиновые группы. Действительно, на спектрограммах таких образцов АНКБ-2 наблюдаются предполагаемые полосы средней интенсивности при

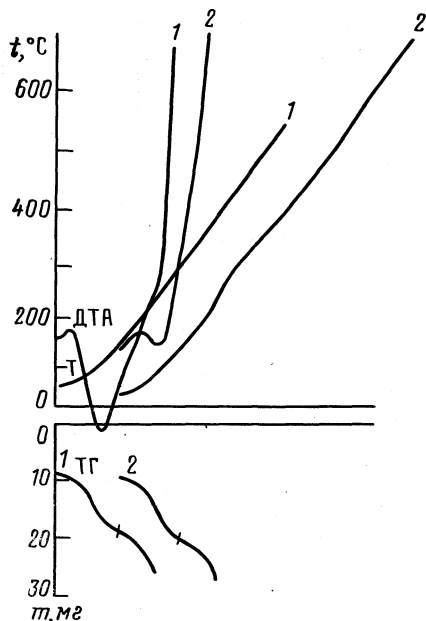
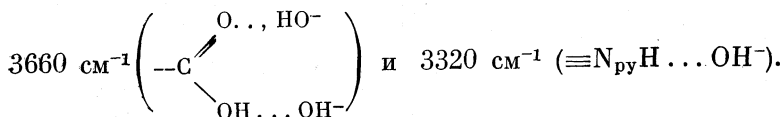


Рис. 2. Дериwатогрaммы термического разложения образцов АНКБ-2 в H—Cl-форме (1) и насыщенного железом (III) из раствора его соли с концентрацией  $[\text{Fe}^{3+}] = 10,0\text{ г/л}$  (2)

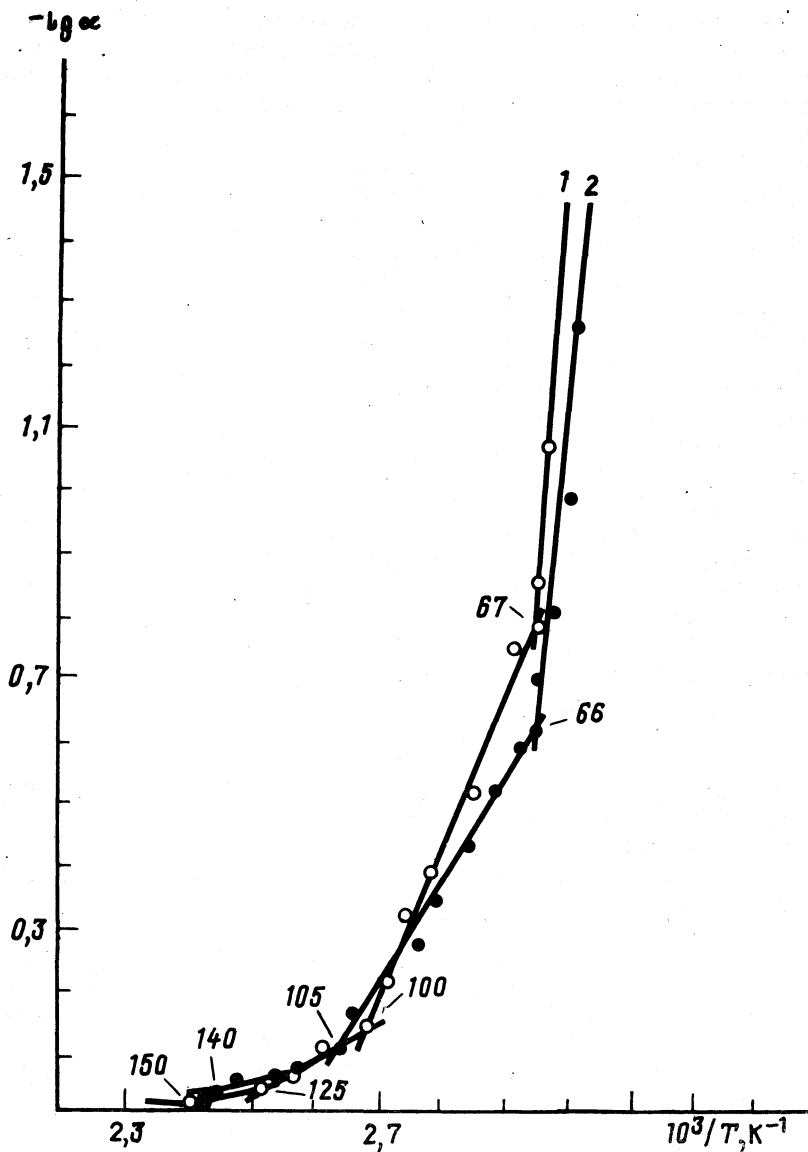


Рис. 3. Логарифмическая зависимость степени превращения вещества  $\alpha$  от температуры для образцов амфиолита АНКВ-2 в Н - Cl-форме (1) и Fe-форме (2), у кривых указаны значения  $t, ^\circ\text{C}$

Но данные максимумы поглощения смещены в результате влияния карбоксильной группы, находящейся в  $\alpha$ -положении к азоту гетерокольца [6]. На спектрограмме железосодержащего амфиолита отмечается полоса поглощения с максимумом при  $3240 \text{ см}^{-1}$ , относящаяся к колебаниям гидроксигрупп, непосредственно связанных с железом(III) (рис. 1) и участвующих в образовании водородных связей.

В спектрограммах образцов исследуемых ионообменников представляет интерес значительный сдвиг ( $\Delta\nu=1000 \text{ см}^{-1}$ ) полос  $\nu_{\text{OH}}$  при образовании Н-связи карбоксильной группой в КВ-2 —  $2627 \text{ см}^{-1}$  и пириди-

новой группировкой в АН-251 — 2610 см<sup>-1</sup> (рис. 1) до насыщения ионами железа(III). Эти полосы можно отнести к валентным колебаниям O...H—O, когда вода находится в состоянии, близком к кристаллогидратному [7]. Аналогичные полосы поглощения наблюдаются в спектре H—Cl-формы амфолита АНКБ-2 —  $\nu_{OH}=2587$  см<sup>-1</sup> (рис. 1).

После взаимодействия с ионами железа(III) интенсивность и положение максимума 2610 см<sup>-1</sup> (рис. 1) для анионита не меняется, что может свидетельствовать об отсутствии гидратных перестроений вблизи активных групп. Однако для катионита и амфолита при насыщении железом(III) имеет место уменьшение интенсивности полос поглощения с максимумами 2627 и 2587 см<sup>-1</sup>. Это объясняется вытеснением части молекул растворителя, составляющих гидратную оболочку COOH-групп и переходом их непосредственно в лигандную сферу сорбированного иона (максимумы 3027 см<sup>-1</sup> для КБ-2 и 3240 см<sup>-1</sup> для АНКБ-2). Последнее коррелирует с изменением длины ковалентной составляющей  $\Delta r_{O-H}$  [8]. До контакта с железом(III) рассматриваемые ассоциаты для АНКБ-2 имели значение  $\Delta r_{O-H}$ , равное  $5,77 \cdot 10^{-2}$  Å, после взаимодействия —  $2,32 \cdot 10^{-2}$  Å.

Для более определенной интерпретации полос колебаний различных гидроксигруппировок был использован метод дериватографии. Если в образцах ионообменников, как показал анализ спектрограмм, содержатся различные гидратные оболочки, режимы дегидратации должны заметно отличаться. На рис. 2 приведены дериватограммы термического разложения образцов амфолита АНКБ-2 в H—Cl-форме (1) и насыщенного железом(III) (2).

Кривые ТГ были преобразованы в логарифмическую зависимость степени превращения вещества  $\alpha$  от  $10^3/T$  [9] (рис. 3). Перегибы на этих кривых соответствуют температуре выделения воды, образующей различные гидратные оболочки в фазе амфолита:

Амфолит	АНКБ-2, H—Cl-форма				АНКБ-2, Fe-форма		
$t, ^\circ\text{C}$	67	100	125	150	66	105	140

Температуры 61 и 66° С для образцов амфолита АНКБ-2 в H—Cl- и Fe-форме соответствуют удалению воды, находящейся в межпоровом пространстве ионообменника.

При 100 и 105° С в данных образцах разрываются водородные связи по типу «вода — вода». При 125° С в образце амфолита АНКБ-2 в H—Cl-форме разрушаются гидратные оболочки пиридиновых групп, а при 150° С — гидратные оболочки карбоксильных групп. Более высокая температура дегидратации карбоксильных групп связана с наличием в ней двух активных центров, способных удерживать молекулы воды за счет образования прочных водородных связей. Для железосодержащего образца амфолита последняя ступень дегидратации лежит в интервале 105—140° С. Вероятно, при температуре 140° С разрушаются водородные связи типа Fe—OH...OH<sub>2</sub>.

Образцы амфолита АНКБ-2 высушивали при температурах ступеней дегидратаций до постоянной массы и снимали ИК-спектры (рис. 4, 5). На спектрограммах образцов амфолита в H—Cl-форме и Fe-форме после высушивания при 67 и 66° С по сравнению со спектрами воздушно-сухих образцов, изменений в области 3700—2000 см<sup>-1</sup> не наблюдается (рис. 4, 5). На ИК-спектрах этих образцов, высушенных при 100 и 105° С, заметно ослабление интенсивности полос поглощения в интервале 3440—

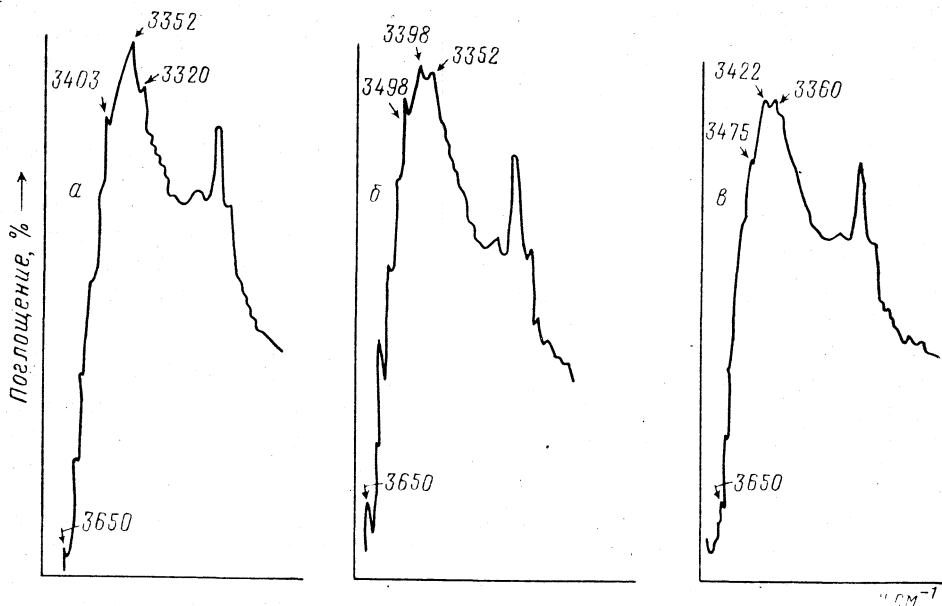


Рис. 4. ИК-спектры образцов амфолита АНКВ-2 в Н — Cl-форме, высушенных при температуре 67 (а), 100 (б) и 125° С (в)

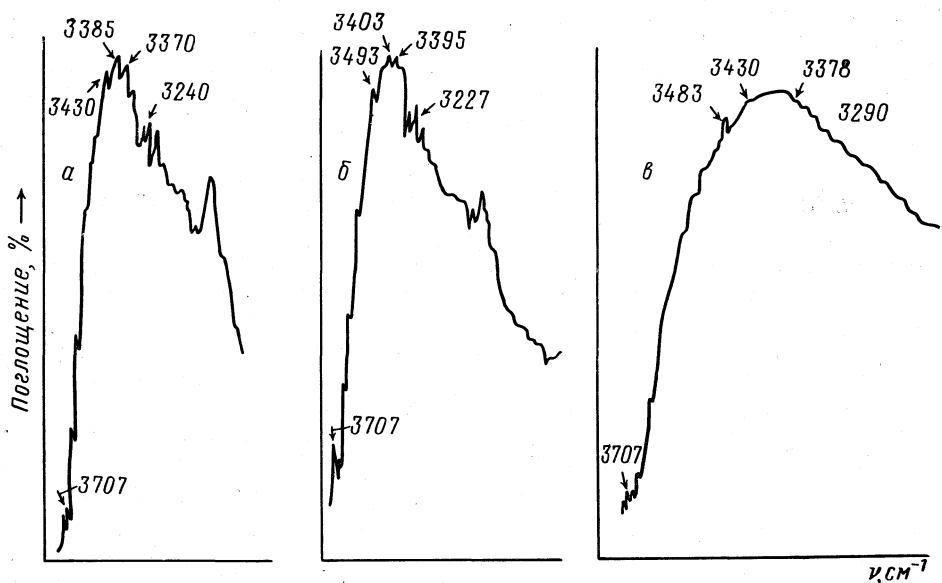


Рис. 5. ИК-спектры образцов амфолита АНКВ-2 в Fe-форме, высушенных при температурах 66 (а), 105 (б) и 140° С (в)

3400  $\text{cm}^{-1}$ . Наблюдается общее смещение максимумов поглощения в область больших волновых чисел, что обусловлено разрывом водородных связей и в связи с этим колебания гидроксигруппировок проявляются в спектре ближе к колебаниям и «свободной» воды ( $\nu^{\circ}=3700 \text{ cm}^{-1}$ ) (рис. 4, 5).

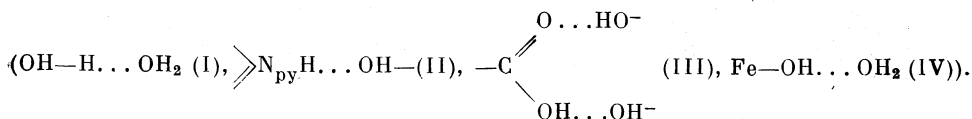


### Энергетические параметры водородных связей в системе сорбент – железо (III)

Сорбент	$E_H$	$\Delta H$	$K_H \cdot 10^5$	$E_H$	$\Delta H$	$K_H \cdot 10^5$	$E_H$	$\Delta H$	$K_H \cdot 10^5$	$E_H$	$\Delta H$	$K_H \cdot 10^5$
	I			II			III			IV		
КБ-2	23,52	24,75	12,94	—	—	—	33,91	29,78	18,65	48,03	35,23	26,41
АН-251	22,62	24,34	12,44	27,34	26,33	15,04	—	—	—	32,00	28,90	17,60
АНКБ-2	18,86	22,24	10,37	24,51	25,32	13,48	27,33	26,75	15,00	32,49	29,16	17,90

Интенсивность поглощения в интервале 3240–3227 см<sup>-1</sup>, где проявляются колебания гидроксигрупп во фрагменте Fe—ОН, возмущенных водородными связями на спектрограмме железосодержащего образца, высушенного при 105° С, не изменяются. При высушивании при 140° С интенсивность в этой области падает и максимум поглощения 3227 см<sup>-1</sup> смещается в высокочастотную область (3290 см<sup>-1</sup>) (рис. 5).

В таблице ( $E_H$  — энергия Н-связи, кДж/моль;  $\Delta H$  — энтальпия, кДж/моль;  $K_H$  — силовая константа Н-связи, см<sup>-2</sup>) представлены энергетические параметры водородных связей в системе сорбент – железо(III), рассчитанные исходя из величины смещения  $\Delta\nu_{OH}$  в ИК-спектрах ионообменников по формулам, приведенным в [8, 10, 11]



Очевидно, что силовые параметры водородных связей дадут возможность оценить энергетические затраты системы на разрушение гидратной оболочки функциональных групп и вытеснение молекул воды из координационной сферы металла при образовании ионитных комплексов железа (III).

#### Список литературы

1. Назаренко В. А., Антонович В. И., Невская Е. М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979. 196 с.
2. Херинг Р. Хелатообразующие ионообменники. М.: Мир, 1971. С. 143–146.
3. Стоянова О. Ф., Углянская В. А., Измайлова Д. Р. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 10. С. 2495.
4. Шварц А. Л. Исследование механизма сорбции ионов некоторых переходных металлов, индия, галлия аминокарбоксильным и аминокфосфорнокислым полиамфолитами: Дис. ... канд. хим. наук. М.: МИТХТ, 1981. 162 с.
5. Юзевич Г. В. // Успехи химии. 1963. № 11. С. 1397.
6. Родионов Б. К., Молочников Л. С., Бабкин О. Н. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 7. С. 1849.
7. Чиргадзе Ю. Н. Инфракрасные спектры и структура полипептидов и белков. М.: Наука, 1965. 135 с.
8. Йогансен А. В. Водородная связь. М.: Химия, 1981. С. 113–155.
9. Топор Н. Д., Огородова Л. П., Мельчакова Л. В. Термический анализ минералов и неорганических соединений. М.: Изд-во МГУ, 1987. С. 3–23.
10. Пиментел Дж., Мак-Клеллан О. Водородная связь. М.: Химия, 1964. 458 с.
11. Карякин А. В., Кривенцов Г. А. Состояние воды в органических и неорганических соединениях. М.: Наука, 1973. 174 с.

## ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 531.76

© 1991 г.

*Березин В. М., Демченко Ю. Б., Карих П. И.*ВЛИЯНИЕ ПОСТОЯННОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ  
НА СКОРОСТЬ ИСПАРЕНИЯ ХАЛЬКОГЕНА ИЗ  $\alpha$ -Ag<sub>2+ $\delta$</sub> S

В интервале 500–790 К исследован эффект влияния постоянного однородного магнитного поля (ЭМП) на скорость испарения серы при вакуумном нагреве в поликристаллических образцах сульфида серебра  $\alpha$ -Ag<sub>2+ $\delta$</sub> S. Показано, что ЭМП в указанном интервале температур проявляется в изменении степени нестехиометрии  $-1,0 \cdot 10^{-3} \leq \delta \leq 3,2 \cdot 10^{-3}$ . Обнаружено инверсное влияние магнитного поля на скорость испарения халькогена из  $\alpha$ -Ag<sub>2+ $\delta$</sub> S.

Кубическая  $\alpha$ -фаза сульфида серебра обладает суперионной проводимостью по катионам серебра и относится к самолегированным полупроводникам  $n$ -типа [1]. Электрофизические свойства этих материалов во многом определяются их составом в пределах области гомогенности. Поэтому изучение процессов испарения в них и влияние различных факторов на скорость этих процессов имеет важное практическое значение. С другой стороны, научный интерес представляет изучение механизмов перевода атомов халькогена из твердого тела в молекулы пара.

В последние годы возрос интерес к вопросам воздействия магнитного поля на физико-химические процессы. Длительное время считалось, что величина этого воздействия ничтожно мала и не может влиять на скорость процессов, протекающих в твердых телах, а также на границе твердое тело/газ. Однако с открытием каталитического влияния магнитного поля на скорости реакций с участием радикалов интерес к магнетохимическим эффектам возрос. В литературе имеется ряд сообщений о влиянии магнитного поля на направление роста трещин в монокристаллах, термоэлектрические свойства твердых растворов, на моду проводимости суперионного проводника [2–4]. Механизмы этих эффектов в настоящее время не изучены.

Рассматриваемый халькогенид серебра представляется наиболее подходящей модельной системой для изучения магнитных эффектов в процессе испарения, так как позволяет реализовать электрохимический метод контроля состава, отличающийся высокой точностью. Ранее сообщалось о влиянии магнитного поля на скорость испарения селена из суперионного  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>Se [5, 6]. В данной работе приведены результаты экспериментальных исследований эффекта влияния постоянного однородного

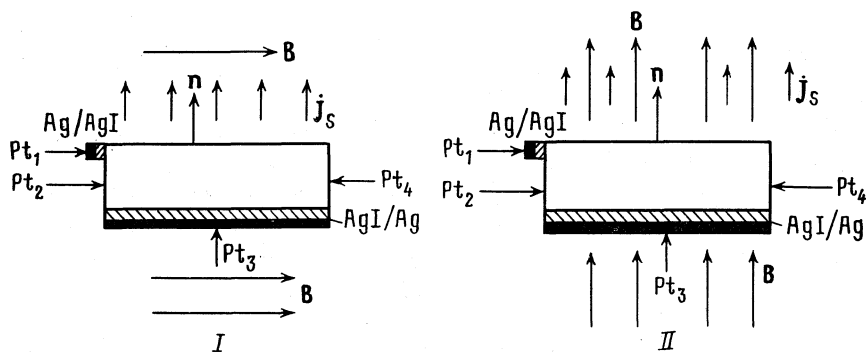


Рис. 1. Схема подключения измерительных зондов при различной ориентации магнитного поля  $\mathbf{B}$  и нормали к поверхности  $\mathbf{n}$ : I – взаимоперпендикулярно, II – параллельно

магнитного поля (ЭМП) на скорость испарения серы в пределах области гомогенности соединения  $\alpha\text{-Ag}_{2+\delta}\text{S}$  ( $-1,0 \cdot 10^{-3} \leq \delta \leq 3,2 \cdot 10^{-3}$ ). Изменение состава образцов определяли с точностью  $\Delta\delta = \pm 0,00001$  (потенциометр Р363).

Образцы, полученные методом холодного прессования под давлением 10 МПа, имели форму диска с диаметром  $(8 \pm 0,01) \cdot 10^{-3}$  м и толщиной  $(1 \pm 0,01) \cdot 10^{-3}$  м. Поликристаллический сульфид серебра помещали в специальную алуновую ячейку, которая обеспечивала испарение халькогена только с заданной поверхности образца. Одновременно к образцу подключали измерительные зонды. В ходе опыта, нормаль  $\mathbf{n}$  к поверхности А и вектор индукции магнитного поля  $\mathbf{B}$  были ориентированы взаимоперпендикулярно и параллельно (см. рис. 1).

Максимальная величина индукции магнитного поля составляла  $\mathbf{B} = 1,00 \pm 0,01$  Т. Образец вместе с рабочей камерой помещали в зазоре между полюсами электромагнита. Величина зазора составляла  $5,2 \cdot 10^{-2}$  м. Калибровку магнита и проверку однородности магнитного поля в зазоре между полюсами проводили с помощью прибора Ф 4354/1. Электромагнит питался от выпрямителя, позволяющего изменять направление постоянного тока.

Для уменьшения систематической погрешности, связанной с неточной ориентацией поверхности образца I относительно вектора индукции магнитного поля  $\mathbf{B}$ , результаты измерений усредняли для двух противоположных направлений магнитного поля. Стабилизацию температуры осуществляли автоматически по показаниям хромель-алюмелевой термопары (ХА<sub>68</sub>). Точность поддержания заданной температуры составляла  $\pm 2$  К.

Во всем исследуемом интервале температур в объеме установки поддерживали постоянное давление  $p \leq 1,33 \cdot 10^{-2}$  Па. Кроме того, с помощью твердоэлектродного датчика на основе диоксида циркония [7] контролировали парциальное давление кислорода, которое не превышало  $p_{\text{O}_2} \approx 1,76 \cdot 10^{-9}$  Па. Данное давление кислорода исключает экстракцию подвижного серебра из нестехиометрического сульфида серебра за счет возможного окисления остаточным кислородом [8].

Над поверхностью А образца на расстоянии  $\sim 3 \cdot 10^{-2}$  м находился изотермический немагнитный холодильник с рабочей температурой  $\sim 280$  К. При этом средняя длина свободного пробега испаряющихся молекул халькогена была существенно больше геометрических размеров вакууми-

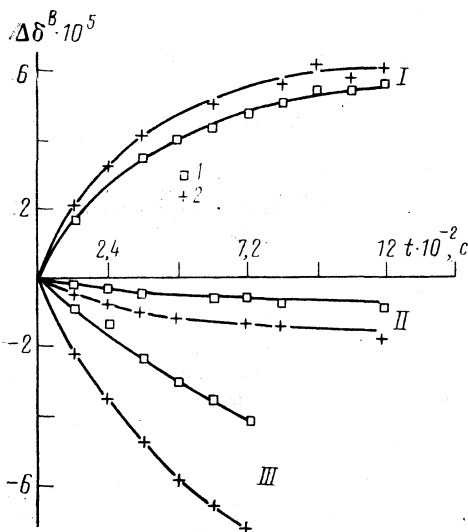
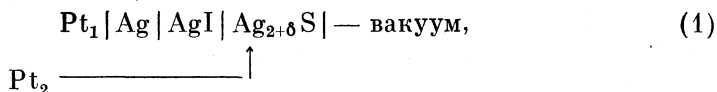


Рис. 2. Зависимости изменения степени нестехиометричности  $\Delta\delta^B$  при 500 (I), 635 (II), 790 К (III) и  $\delta_0 = 0,64 \cdot 10^{-3}$  (I),  $0,7 \cdot 10^{-3}$  (II),  $1,98 \cdot 10^{-3}$  (III) для  $\alpha\text{-Ag}_{2+\delta}\text{S}$  от времени  $t$  в магнитном поле при ориентации  $\mathbf{n} \perp \mathbf{B}$ :  $\mathbf{B} = 0,75$  (I) и  $1,0$  Т (2),  $p = 13,3 \cdot 10^{-3}$  Па

руемого объема. Отмеченные особенности экспериментальной установки позволяют допустить, что обратный поток молекул серы на поверхность сульфида серебра практически отсутствует.

Данные об испарении серебра в исследуемом интервале температур в литературе не приводятся. Авторы работ [9–11] считают, что поток испаряющегося серебра пренебрежимо мал по сравнению с потоком серы. Поэтому на данном этапе исследования мы полагали, что испаряется только сера.

Для исследования влияния магнитного поля на скорость испарения халькогена из  $\alpha\text{-Ag}_{2+\delta}\text{S}$  в вакуум использовали метод электрохимических ячеек [12]. Образец помещали в ячейку



где AgI — твердый электролит с униполярной проводимостью по серебру [13]. Значение ЭДС ячейки (1), измеренная между контактами  $\text{Pt}_1$  и  $\text{Pt}_2$  определяется химическим потенциалом серебра ( $\mu_{\text{Ag}}$ ) в образце относительно металлического серебра ( $\mu_{\text{Ag}}^\circ$ )

$$eE = \mu_{\text{Ag}} - \mu_{\text{Ag}}^\circ. \quad (2)$$

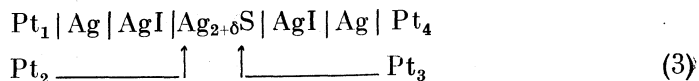
Испарение серы в вакуум сопровождается уменьшением ЭДС, в предельном случае для состава равновесного с металлом  $E = 0$ . Изменение степени нестехиометричности  $\Delta\delta$ , соответствующее уменьшению  $\Delta E$ , определялось по экспериментальным кривым кулонометрического титрования  $E(\delta)$ . Изменение степени нестехиометричности  $\Delta\delta^B$  (см. рис. 2), вызванное влиянием магнитного поля, определялось разностью

$$\Delta\delta^B = \delta_0 - \delta_1,$$

где  $\delta_0$  — значение в отсутствие магнитного поля,  $\delta_1$  — соответствует установившемуся составу при наложении внешнего магнитного поля.

На рис. 2 приведены экспериментальные кинетические кривые, полученные при температурах 500, 635, 790 К и значениях магнитного поля 0,75; 1,00 Т. Существенным моментом является смена знака величины  $\Delta\delta^B$  с ростом температуры. Во всех измерениях величина эффекта была пропорциональна индукции магнитного поля.

Для более детального изучения влияния магнитного поля на скорость испарения, в частности исключения ее зависимости от состава, использовалась методика Риккерта [9] с двумя электрохимическими ячейками (см. рис. 1)



Вторая электрохимическая ячейка используется для экстракции серебра из образца внешним постоянным током. При этом внешний ток компенсировал потерю серы при испарении и в результате динамического равновесия [14] поддерживался стационарный состав образца. Плотность внешнего тока  $i(\delta)$  в этих условиях являлась непосредственной мерой скорости испарения серы.

Следует отметить, что стабильность динамического равновесия в режиме компенсации обусловлена спецификой  $\alpha\text{-Ag}_{2+\delta}\text{S}$  как суперионного проводника с высоким значением коэффициента химической диффузии  $\bar{D} \sim 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$  в исследуемом интервале температур [9].

Во внешнем постоянном однородном магнитном поле скорость испарения халькогена в вакуум изменяется, тем самым меняется и величина компенсационного тока  $i(\delta)$  (ошибка определения  $\sim 3\%$ ). В зависимости от состава  $\delta$  и температуры для  $\alpha\text{-Ag}_{2+\delta}\text{S}$  на рис. 3 показано приращение компенсационного тока  $\Delta i^B(\delta)$ , обусловленное действием постоянного магнитного поля в двух ориентациях. Направление поля  $\mathbf{B}$  не давало изменения знака и величины эффекта. Это позволяет сделать вывод о четности эффекта по магнитному полю.

Из графиков видно, что величина эффекта больше для ориентации  $\mathbf{n} \perp \mathbf{B}$ . Однако этот вопрос требует дальнейшего исследования на ориентированных монокристаллических поверхностях. Полученные зависимости  $\Delta i^B(\delta)$  указывают на то, что в интервале температур  $T_i = 540 \div 628 \text{ К}$  постоянное магнитное поле уменьшает скорость испарения халькогена с поверхности поликристаллического сульфида серебра, а при температурах выше  $T_i$  — увеличивает скорость испарения серы. Полученные результаты не позволяют однозначно интерпретировать эффект магнитоиспарения, требуются дополнительные исследования. Вместе с тем можно сделать ряд общих замечаний о возможности такого эффекта.

Одна из возможных причин — зеемановское расщепление энергетических уровней. При этом нижний энергетический уровень будет более заселен при низких температурах ( $T < T_i$ ), т. е. в целом энергия системы понизится. С увеличением температуры ( $T > T_i$ ) заселенность зеемановских уровней выравнивается и эффект уменьшения испарения в магнитном поле должен исчезать. Это согласуется с полученными в данной работе результатами. Ускорение испарения при высоких температурах ( $T > T_i$ ) можно связать с разрушением диамагнитных молекулярных колец и цепей из атомов серы и образованием на поверхности парамагнитных молекул  $\text{S}_2$  [15]. Поскольку на границе раздела диамагнитный  $\text{Ag}_{2+\delta}\text{S}$  — вакуум существует градиент внешнего магнитного поля возникает дополнительная сила, удаляющая парамагнитные молекулы с поверхности

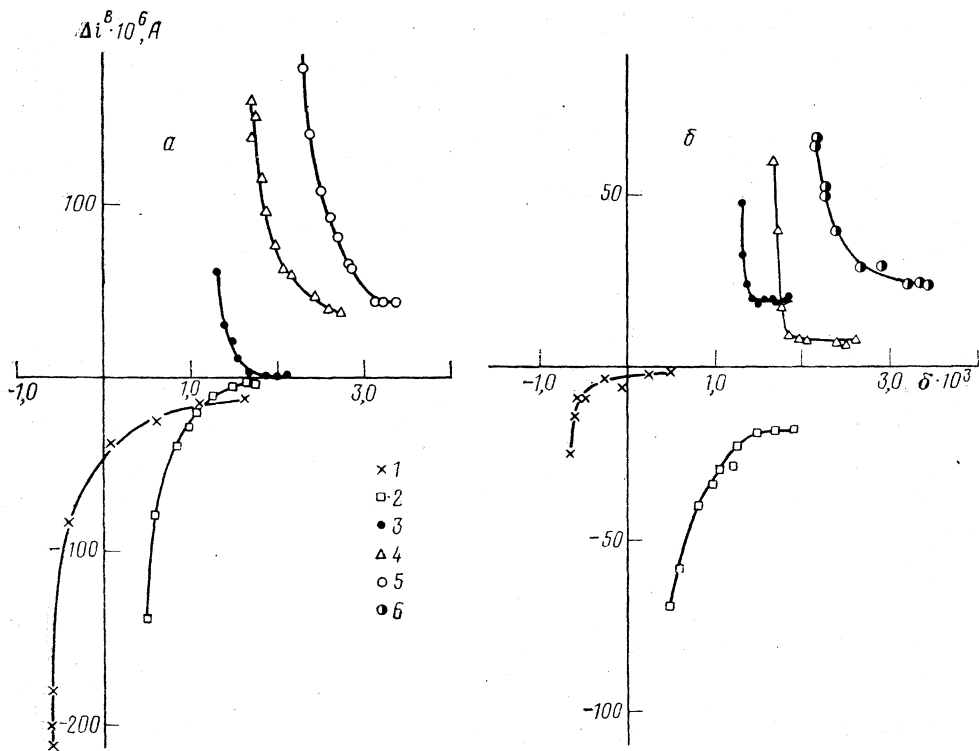


Рис. 3. Зависимости приращения компенсационного тока  $\Delta i^B(\delta)$ , обусловленного наложением постоянного однородного магнитного поля ( $B=1$  Т), от степени нестехиометричности  $\delta$  образца  $\text{Ag}_{2+\delta}\text{S}$  при  $p=13,3 \cdot 10^{-3}$  Па и  $T=540$  (1), 623 (2), 636 (3), 705 (4), 786 (5), 791 К (6);  $n \perp B$  (а),  $n \parallel B$  (б)

кристалла

$$F = -MdB/dz, \quad (4)$$

где  $M$  — парамагнитный момент молекулы  $\text{S}_2$ .

Теоретически возможны и другие механизмы ЭМП, как ускоряющие, так и замедляющие процесс испарения. Требуются дополнительные экспериментальные исследования с монокристаллами, а также детальное изучение поверхности суперionных халькогенидов, возможность реконструкции и т. п. Подтверждением по крайней мере двух конкурирующих механизмов ЭМП, на наш взгляд, является наличие точки инверсии эффекта, обнаруженное в данной работе.

Таким образом, в работе впервые удалось обнаружить, что постоянное магнитное поле изменяет скорость испарения серы из суперionной фазы сульфида серебра.

#### Список литературы

1. Горбачев В. В. Полупроводниковые соединения  $\text{A}_2^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ . М.: Металлургия, 1980. 132 с.
2. Гершензон Г. и др. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 3. С. 708.
3. Земсков В. С., Белая А. Д., Заякин С. А., Бухатова Н. А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1987. Т. 23. № 4. С. 554.
4. Кристофель Н. Н. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 10. С. 3156.

5. *Карих П. И.* Термодинамика и кинетические свойства суперионных халькогенидов меди и серебра: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Челябинск: ЧПИ, 1987. 19 с.
6. *Березин В. М., Демченко Ю. Б., Карих П. И.* // Тез. докл. II Всесоюз. совещ. по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле. Черногоровка, 1989. Т. 2. С. 130.
7. *Укше Е. А., Букуи Н. Г.* Твердые электролиты. М.: Наука, 1977. С. 175.
8. *Абрикосов Н. Х., Коржув М. А., Банкина В. Ф.* // Журн. техн. физики. 1987. Т. 57. № 7. С. 1406.
9. *Rickert H.* Electrochemistry of Solids. An Introduction. Berlin e. a.: Springer, 1982. 240 p.
10. *Бончева-Младенова З., Пашилкин А., Малкова А.* // Химия и индустрия (НРБ). 1984. Т. 56. № 6. С. 258.
11. *Rau H.* // J. Phys. Chem. Solids. 1974. V. 35. P. 1553.
12. *Wagner C.* // J. Chem. phys. 1953. V. 21. № 10. P. 1819.
13. *Чеботин В. Н., Перфильев М. В.* Электрохимия твердых электролитов. М.: Химия, 1978. 312 с.
14. *Волькенштейн Ф. Ф.* Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. М.: Наука, 1987. С. 280–284.
15. *Мотт Н., Дэвис Д.* Электронные процессы в некристаллических веществах. Т. 2. М.: Мир, 1982. 663 с.

Челябинский политехнический институт  
им. Ленинского комсомола

Поступила в редакцию  
26.VII.1989

## БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 577.323.4

© 1991 г.

**Кузнецов И. А.**, Станиславский О. Б.**ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ тРНК: РАСЧЕТ КОНСТАНТ  
ДИССОЦИАЦИИ И ПРЕДЕЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЕЙ  
РИБОНУКЛЕАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Закон разведения Оствальда использован для расчета предельных эквивалентных электропроводностей и констант диссоциаций  $\text{Li}^-$ ,  $\text{Na}^-$ ,  $\text{K}^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Rb}^-$ -солей, суммарной тРНК из *E. coli* в отсутствие поддерживающего электролита. Полученные данные свидетельствуют о независимости константы диссоциации  $K = (1,05 \pm 0,08) \cdot 10^{-3}$  М от природы противоиона. Показано, что в координатах Оствальда зависимости величин  $\Lambda$  от концентрации полимера являются линейными для  $c_p = 5 \cdot 10^{-4}$  М. Рассчитан параметр электропроводности  $f$  для тРНК при бесконечном разбавлении, а также параметр плотности заряда  $\xi^\circ = 1,2 \pm 0,3$  по теории Маннинга. Установлено, что применение метода Фуосса и Крауса вместо закона разведения Оствальда не влияет существенно на результаты. На примере  $\text{NH}_4$ -тРНК показано, что с ростом концентрации полимера  $K$  увеличивается. Исходя из этого, сделана попытка оценить коэффициент активности противоиона и его зависимость от концентрации. Показано, что характер зависимости коэффициента активности от концентрации тРНК совпадает, а абсолютные значения существенно выше предсказанных полиэлектролитной теорией.

Ранее нами исследована электропроводность ряда солей суммарной тРНК из *E. coli* в водных растворах в зависимости от концентрации полимера [1] и рассчитан параметр плотности заряда «вытянутой» конформации тРНК. В данной работе эти результаты, представленные на рис. 1 в других (по сравнению с [1]) координатах, использованы для расчета предельных эквивалентных электропроводностей ( $\Lambda^\circ$ ) и констант диссоциации ( $K$ ) солей тРНК, указанных на рис. 1.

Обе эти величины представляют интерес для характеристики тРНК как полиэлектролита (ПЭ). Однако их экспериментальное определение является непростой проблемой. Зависимости эквивалентной электропроводности бессолевых растворов ПЭ от концентрации чрезвычайно разнообразны [2–11]. В координатах Кольрауша  $\Lambda = f(c_p^{1/2})$  для одних ПЭ наблюдается линейная зависимость с наклоном, близким к нулю [10], для других  $\Lambda$  резко уменьшается с ростом концентрации полимера [6]. Иногда на этой зависимости появляется минимум [2, 6, 7]. Таким образом, для многих ПЭ экстраполяция зависимости  $\Lambda = f(c_p^{1/2})$  на нулевую концентра-



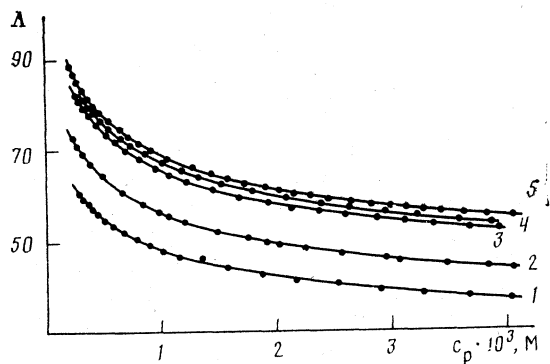


Рис. 1. Зависимости эквивалентной электропроводности  $\Lambda$ ,  $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^2$ , солей тРНК от концентрации полимера: 1 — Li, 2 — Na, 3 —  $\text{NH}_4$ , 4 — K, 5 — Rb

цию для получения значений  $\Lambda^\circ$  оказывается невозможной. В частности, такая экстраполяция невозможна для тРНК [1]. Этим тРНК отличается от ДНК и синтетических полинуклеотидов, для которых в координатах Кольрауша получены линейные зависимости [12, 13]. Отмечено, что ДНК и синтетические полинуклеотиды характеризуются двойственным поведением: для них выполняется не только зависимость Кольрауша, характерная для сильных низкомолекулярных электролитов, но и закон разведения Оствальда, выполнение которого характерно для слабых низкомолекулярных электролитов [13, 14].

Поскольку линейная зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации в координатах Оствальда позволяет получить одновременно  $\Lambda^\circ$  и константу диссоциации, интересно выяснить возможность использования простого закона разведения Оствальда или его модификации, предложенной Фуоссом и Краусом, для определения величин  $K$  и  $\Lambda^\circ$  для различных солей тРНК. До сих пор нет пока ясности в вопросе о правомерности применения закона действия масс (ЗДМ) к диссоциации ПЭ. Сомнения заключаются в том, что концентрационная константа диссоциации остается постоянной величиной при  $c_p \rightarrow 0$  только в том случае, если степень диссоциации при этом стремится к единице ( $\alpha \rightarrow 1$ ). Однако, согласно современным теориям ПЭ,  $\alpha$  определяется только структурным параметром плотности заряда полииона и не зависит от концентрации ПЭ [15]. Кроме того, выполнение ЗДМ для ПЭ становится проблематичным, если учесть чрезвычайную устойчивость заряда полииона к изменению ионной силы раствора. Так, доля конденсированных противоионов для нативной ДНК постоянна и равна 0,76 при изменении концентрации низкомолекулярной соли от  $10^{-2}$  до  $10^{-4}$  М [16].

Однако ЗДМ успешно применяют для описания перехода «спираль — клубок» в солевых растворах ДНК и других полинуклеотидов, и для предсказания влияния концентрации электролитов на температуру плавления ДНК используют принцип Ле-Шателье — Брауна [17–19]. Более того, тепловые эффекты этих процессов, рассчитанные из наклона прямых в координатах Вант-Гоффа, хорошо согласуются с калориметрическими данными [17, 18, 20, 21].

Отметим также осуществленные ранее попытки определения констант диссоциации солей тРНК [22] и ДНК [23] в водных растворах путем измерения скорости продольной релаксации ядер  $^{23}\text{Na}$  и  $^{87}\text{Rb}$  методом

ЯМР. Для растворов, содержащих 2–80-кратный избыток низкомолекулярной соли, определены константы диссоциации, равные  $1,09 \cdot 10^{-2}$  М для Na-ДНК и  $3,78 \cdot 10^{-2}$  М для Rb-ДНК. Константы диссоциации дрожжевой Na-тРНК лежат в пределах  $1,0 \cdot 10^{-3}$ – $3,6 \cdot 10^{-3}$  М в растворах, содержащих 2–20-кратный избыток соли [22].

Для  $\text{Na}^+$ - и  $\text{K}^+$ -солей полиуридилевой кислоты в бессолевых растворах константы диссоциации, рассчитанные из данных по электропроводности с использованием закона разведения Оствальда, оказались в пределах  $2,7 \cdot 10^{-3}$ – $3,4 \cdot 10^{-2}$  М [13]. Константа диссоциации первичных фосфатных групп ДНК в изоионных растворах, определенная кондуктометрическим методом, оказалась равной  $2,7 \cdot 10^{-2}$  М при 298 К [14]. Такое хорошее согласие результатов, полученных методами ЯМР и электропроводности, для ДНК позволяет предположить, что обработка кондуктометрических данных методами Оствальда и Фуосса и Крауса позволит получить разумные величины констант диссоциации и предельных подвижностей различных солей тРНК. Ниже приведены основные приближения и соотношения, на которых основан каждый из методов.

Для электропроводности слабых электролитов в разбавленных растворах справедливо уравнение

$$\Lambda = \alpha \Lambda^\circ, \quad (1)$$

где  $\Lambda^\circ$  — эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении, когда  $\alpha = 1$ . Оно подразумевает, что изменение  $\Lambda$  с концентрацией обусловлено только изменением степени диссоциации, а влиянием на  $\Lambda$  ионных взаимодействий можно пренебречь. Подставляя  $\alpha$  из уравнения (1) в уравнение ЗДМ

$$K = \frac{\gamma_{\pm}^2 \alpha^2 C}{1 - \alpha}, \quad (2)$$

где  $K$  — константа диссоциации,  $\gamma_{\pm}$  — средний ионный коэффициент активности, и, полагая  $\gamma_{\pm} = 1$  в разбавленных растворах, получаем уравнение прямой в координатах Оствальда  $\Lambda^{-1}$  от  $\Lambda c$

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda^\circ} + \frac{c\Lambda}{K(\Lambda^\circ)^2}, \quad (3)$$

с наклоном  $K^{-1}(\Lambda^\circ)^{-2}$  и отрезком, отсекаемым на оси ординат,  $(\Lambda^\circ)^{-1}$ .

Для сильных электролитов при невысоких концентрациях  $\alpha = 1$ , и зависимость  $\Lambda$  от  $c$ , наоборот, определяется именно ион-ионными взаимодействиями и подчиняется уравнению Онсагера (Кольрауша):

$$\Lambda = \Lambda^\circ - S c^{1/2}, \quad (4)$$

где  $S$  зависит от  $\Lambda^\circ$ , свойств растворителя, температуры и типа электролита (1:1-, 1:2-валентный и т. д.).

В промежуточном случае, когда нельзя пренебречь обоими эффектами, отраженными в уравнениях (1) и (4), для определения  $\Lambda^\circ$  и константы диссоциации следует пользоваться методом Фуосса и Крауса [24, 25]. Пусть  $c'$  — концентрация диссоциированной части электролита:  $c' = \alpha c$ . Определим  $\Lambda' = 10^3 \cdot (\kappa - \kappa_0) / c'$ , где  $\kappa$  и  $\kappa_0$  — удельные электропроводности раствора и растворителя соответственно. Тогда, согласно уравнению (4), можно записать

$$\Lambda' = (\Lambda^\circ)' - S \sqrt{c'}. \quad (4a)$$

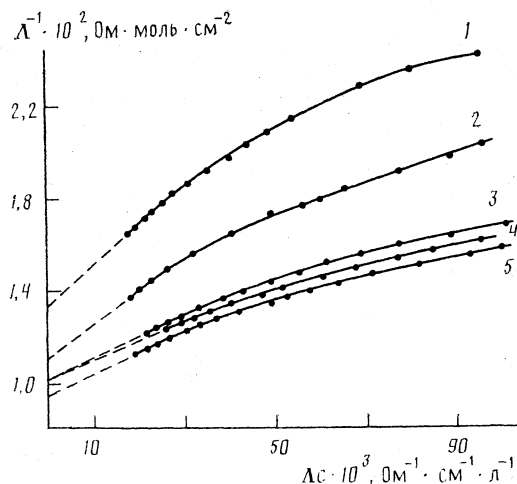


Рис. 2. Зависимости  $\Lambda$  от  $c$  для солей ТРН в координатах Оствальда в области низких концентраций: 1–5 – см. рис. 1

Отметим, что при бесконечном разбавлении  $\alpha=1$ , поэтому  $(\Lambda^\circ)'=\Lambda^\circ$ . Поскольку  $\Lambda'=10^3 \cdot (\kappa-\kappa_0)/\alpha c=\Lambda/\alpha$ , подставляя в уравнение (4а) выражения для  $\Lambda'$  и  $c'$  через  $\Lambda$  и  $c$ , получим

$$\Lambda=\alpha(\Lambda^\circ-S\sqrt{\Lambda c}). \quad (5)$$

Решая уравнение (5) относительно  $\alpha$ , а затем подставляя результат в уравнение (2), найдем координаты, в которых зависимость  $\Lambda$  от  $c$  является линейной с теми же коэффициентами, что и уравнение (3)

$$\frac{F(z)}{\Lambda}=\frac{1}{\Lambda^\circ}+\frac{\gamma_{\pm}^2 \Lambda c}{F(z) K(\Lambda^\circ)}, \quad (6)$$

где  $F(z)=1-z(1-z(1-\dots)^{-1/2})^{-1/2}$  – предел рекуррентной последовательности, заданный в виде таблицы [25], а  $z=S(\Lambda^\circ)^{-1/2}(\Lambda c)^{1/2}$ . Таким образом, для использования уравнения (6) необходимо знать средний ионный коэффициент активности, наклон  $S$  зависимости (4), а также  $\Lambda^\circ$ . Впрочем, в работе [24] предлагается метод независимого определения величин  $\Lambda^\circ$  и  $K$  путем подбора такого значения  $\Lambda^\circ$ , чтобы зависимость  $(1-\alpha)/\alpha$  от  $\gamma_{\pm}/c$  проходила через начало координат, как того требует уравнение (2). При этом наклон зависимости равен  $K^{-1/2}$ . Что касается наклона  $S$ , то его значение для низкомолекулярных электролитов дается теорией Онсагера.

Уравнение (4), количественно выражающее влияние электрофоретического и релаксационного эффектов на подвижность ионов в растворах низкомолекулярных электролитов, по-видимому, неприменимо для ПЭ. Попытку теоретически описать зависимость  $\Lambda c^{1/2}$  для ПЭ при постоянной степени диссоциации предпринял Манинг [26], который получил в координатах Кольрауша криволинейные зависимости с отрицательным наклоном, возрастающим по модулю при уменьшении концентрации. Согласно теории конденсации Маннинга, степень диссоциации ПЭ вообще не зависит от концентрации как таковой (что имеет место в случае низкомолекулярного электролита), а определяется лишь структурой полииона [16]. Поэтому применение ЗДМ к диссоциации полиэлектролитов находится в противоречии с теорией конденсации.

Предельные эквивалентные электропроводности  $\Lambda^\circ$  и константы диссоциации  $K$  для рибонуклеатов щелочных металлов при 298 К (в скобках приведены средние значения)

Li	Na	K	NH <sub>4</sub>	Rb	Cs *
$(\Lambda^\circ, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^2)$					
73,2	83,4	98,3	107,0	104,3	111,5
74,3	87,4	104,6	98,0	109,8	
79,5	89,4	96,5			
81,8 (77,2)	(86,7)	(99,8)	(102,5)	(107,4)	
$K \cdot 10^3, \text{M}$					
0,92	1,21	1,04	0,87	1,05	1,13
1,05	0,98	1,17	1,14	1,02	
0,90	0,88	1,43			
0,90 (0,94)	(1,02)	(1,21)	(1,01)	(1,04)	

\* Данные на рисунках не приведены и в расчетах не использованы.

Расчет величин  $\Lambda^\circ$  и  $K$  по Оствальду. На рис. 2 электропроводность солей тРНК представлена в координатах Оствальда в соответствии с уравнением (3) для одной из серий экспериментов. Видно, что при низких концентрациях  $c_p \sim (2-5) \cdot 10^{-4}$  М эта зависимость является линейной. При больших концентрациях начинаются отклонения от линейности. Экстраполяцией линейных участков (4-6 точек для каждой из кривых) на нулевую концентрацию получены величины  $\Lambda^\circ$  и константы диссоциации для исследованных солей тРНК. Эти данные приведены в табл. 1.

Согласно современным теориям, электропроводность ПЭ можно выразить следующим уравнением:

$$\Lambda = f(\lambda_c^\circ + \lambda_p), \quad (7)$$

где  $\Lambda$  — эквивалентная электропроводность ПЭ,  $\lambda_c^\circ$  — предельная подвижность противоионов в растворе, не содержащем ПЭ,  $\lambda_p$  — подвижность полииона. Если  $f$  и  $\lambda_p$  не зависят от природы противоиона, в соответствии с уравнением (7) должна существовать линейная зависимость между  $\Lambda$  и  $\lambda_c^\circ$  при любой концентрации ПЭ. Следовательно, зависимость  $\Lambda^\circ$  от  $\lambda_c^\circ$  должна быть линейной и из нее можно рассчитать величины  $f$  и  $\lambda_p$  для тРНК в бесконечно разбавленном растворе. На рис. 3 усредненные величины  $\Lambda^\circ$  для пяти солей тРНК, заимствованные из табл. 1, отложены в зависимости от табличных значений  $\lambda_c^\circ$  (298 К). Обработка этой зависимости по МНК дает  $f^\circ = 0,73 \pm 0,15$ ,  $\lambda_p = 67 \pm 14$ .

На рис. 4 отложены значения  $f$ , рассчитанные нами ранее, в зависимости от концентрации тРНК [1]. Полученное в настоящей работе значение  $f^\circ$  хорошо укладывается на эту зависимость, что свидетельствует о правомерности линейной экстраполяции, оствальдовских зависимостей (рис. 2).

Данные табл. 1 не позволяют обнаружить зависимость константы диссоциации тРНК от природы противоиона. Усреднение этих полученных значений  $K$  с использованием критерия Стьюдента дает  $K = (1,05 \pm 0,08) \cdot 10^{-3}$  М. Такое отсутствие селективности тРНК к ионам щелочных метал-

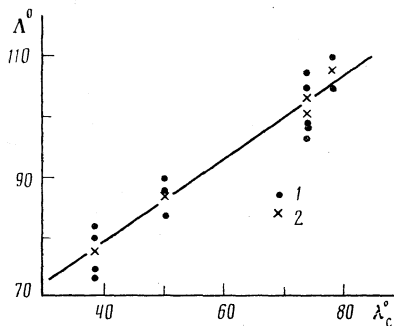


Рис. 3

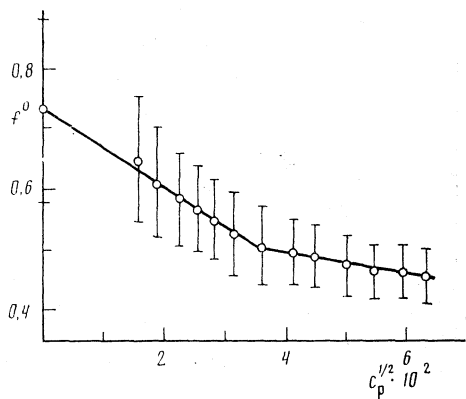


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость предельной эквивалентной электропроводности солей тРНК от предельной подвижности противоиона: 1 — экспериментальные точки, 2 — средние значения

Рис. 4. Параметр электропроводности  $f$  в зависимости от концентрации тРНК [1] и предельное значение  $f^0$ , полученное в данной работе

лов можно сопоставить с весьма малой селективностью иммобилизованной ДНК к этим же ионам [27]. Отметим также хорошее согласие наших данных с результатами работы [22] для наименьшей концентрации низкомолекулярной соли.

*Расчет величин  $K$  и  $\Lambda^0$  по уравнению (6).* Интересно сравнить значения  $K$  и  $\Lambda^0$ , которые дает зависимость Фуосса и Крауса, с величинами, приведенными в табл. 1. Применять метод Фуосса и Крауса к тРНК можно лишь тогда, когда зависимость  $\Lambda$  от  $c^{1/2}$  при условии постоянной степени диссоциации (полиэлектrolитный аналог уравнения (4a)) прямолинейна. Известно, что для полирибоуридилатов и полирибоаденилатов щелочных металлов наклоны зависимостей  $\Lambda$  от  $c^{1/2}$  не зависят от концентрации и лежат между наклонами, рассчитанными по уравнению Онсагера для 1:1- и 1:2-валентных электролитов [13, 28].

Допустим, что метод Фуосса и Крауса применим к тРНК, которую формально можно рассматривать как 1:  $n$ -зарядный электролит. На рис. 5 представлены кондуктометрические данные для  $\text{NH}_4$ -тРНК в обработке по Оствальду (кривая 1) и по Фуоссу и Краусу (кривые 2, 3, 4). Для построения последних использовали значения  $S$ , рассчитанные по формуле теории Онсагера для 1:1-, 1:2- и 1:3-валентных электролитов [29]. Они равны 83, 384 и 1018  $\text{см}^2 \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1/2} \cdot \text{л}^{1/2}$ . Средний ионный коэффициент активности во всех случаях принимали равным единице. Экстраполяцией линейных участков этих кривых на нулевую концентрацию получаем:

Кривая	1	2	3	4
$\Lambda^0 \pm 2, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^2$	98	98	100	103
$(K \pm 0,2) \cdot 10^3, \text{М}$	1,2	1,3	1,7	6,3

Видно, что все виды обработки, кроме последнего, дают близкие значения величин  $K$  и  $\Lambda^0$ . Видно также, насколько мало чувствительным оказывается уравнение (6) к величине  $S$ . Переход от модели Оствальда к модели Фуосса и Крауса без учета коэффициента активности не приводит к

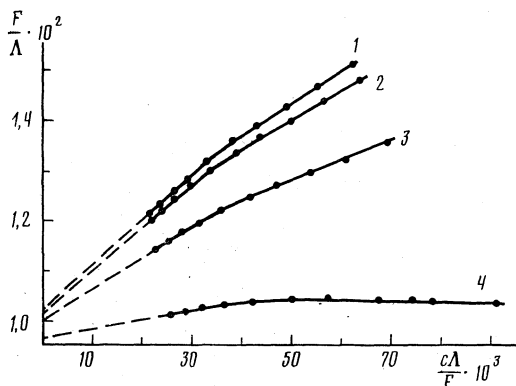


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость  $\Lambda$  от  $c$  для  $\text{NH}_4$ -тРНК в координатах Фуосса: 1 —  $S=83$  (1:1-валентный электролит), 2 —  $S=384$  (1:2-валентный электролит), 3 —  $S=1018$  (1:3-валентный электролит)

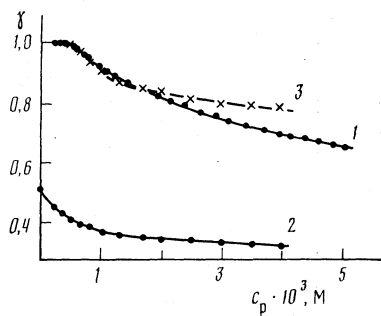


Рис. 6

Рис. 6. Зависимости коэффициента активности от концентрации: 1, 2 — по уравнениям (8) и (9) соответственно; 3 — кривая 2, нормированная к единице

выпрямлению зависимости, выраженной уравнением (6), и не позволяет распространить полученное значение константы диссоциации на более широкий интервал концентраций.

*Расчет коэффициентов активности.* В табл. 2 приведены константы диссоциации первичных фосфатных групп  $\text{NH}_4$ -тРНК в зависимости от концентрации полимера. Эти константы рассчитывали по уравнению (2) в приближении  $\gamma_{\pm}=1$ ,  $\alpha=\Lambda/\Lambda^{\circ}$ . Величину  $\Lambda^{\circ}$  заимствовали из табл. 1.

Как следует из табл. 2, при низких концентрациях тРНК (первые пять значений  $K$ ) величина концентрационной константы диссоциации практически не зависит от концентрации тРНК. При дальнейшем росте концентрации значения  $K$  увеличиваются. Примем, что термодинамическая константа диссоциации на всем интервале концентраций имеет значение, равное предельному, полученному по закону разведения Оствальда ( $K^{\circ}$ ). Тогда, учитывая отклонения  $K$  от этого значения, можно рассчитать по уравнению (2) величину среднего ионного коэффициента активности для тРНК:

$$\gamma_{\pm} = (K^{\circ}/K)^{1/2}. \quad (8)$$

Эти значения приведены в табл. 2 и отложены на рис. 6 (кривая 1). На этом же рисунке приведены значения коэффициента активности противоиона  $\gamma_+$ , который рассчитан теоретически для каждой концентрации по формуле теории Манинга:

$$\gamma_+ = e^{-1/2\xi^{-1}} [30] \quad (\text{кривая 2}). \quad (9)$$

Для расчета использованы величины  $\xi$  из четвертой колонки табл. 1 работы [1]. Видно, что коэффициенты активности, рассчитанные теоретически, существенно ниже тех, которые определены экспериментально. Поскольку при  $c_p < 5 \cdot 10^{-4}$  М константа диссоциации достигает предельного значения, можно принять значение  $\gamma_+$  в этом интервале концентрации равным единице. Это дает возможность получить нормированные к единице теоретические коэффициенты активности в зависимости от концен-

Степень диссоциации ( $\alpha$ ), константа диссоциации ( $K$ ) и средний ионный коэффициент активности ( $\gamma_{\pm}$ ) для  $\text{NH}_4\text{-тРНК}$  при 298 К в зависимости от концентрации полимера ( $c_p$ )

$c_p \cdot 10^3, \text{ M}$	$\alpha$	$K \cdot 10^3, \text{ M}$	$\gamma_{\pm}$	$c_p \cdot 10^3, \text{ M}$	$\alpha$	$K \cdot 10^3, \text{ M}$	$\gamma_{\pm}$
0,262	0,84	1,16	1,00	0,945	0,67	1,31	0,94
0,292	0,83	1,15	1,00	1,451	0,63	1,51	0,87
0,330	0,81	1,14	1,01	2,139	0,58	1,76	0,81
0,376	0,79	1,15	1,00	2,903	<b>0,56</b>	2,03	0,75
0,437	0,77	1,16	1,00	3,695	0,54	2,30	0,71
0,521	0,75	1,18	0,99	4,370	0,52	2,49	0,68
0,598	0,73	1,20	0,98	5,080	0,51	2,70	0,65

трации тРНК при  $c_p > 5 \cdot 10^{-4}$  М путем деления рассчитанных по уравнению (9) значений на 0,410 (значение  $\gamma_+$  по уравнению (9) при  $c_p = 5 \cdot 10^{-4}$  М) — кривая 3 рис. 6. Видно, что кривые 1 и 3 близки. Это свидетельствует о том, что теория качественно правильно предсказывает характер зависимости коэффициента активности противоиона от концентрации полимера для тРНК.

В заключение отметим, что ЗДМ для тРНК, записанный через электропроводность, выполняется потому, что кондуктометрическая степень диссоциации  $\alpha \rightarrow 1$ , когда  $\Lambda \rightarrow \Lambda^\circ$ , поскольку  $\alpha$  определена как  $\Lambda/\Lambda^\circ$ . Тем не менее  $\Lambda^\circ \neq \lambda_p + \lambda_c$ , поскольку  $f$  в уравнении (7), достигая предельного значения  $f^\circ$ , когда  $c_p \rightarrow 0$ , не становится равным единице и определяется предельным значением параметра плотности заряда  $\xi^\circ$ . В таком вытянутом состоянии тРНК можно считать полностью диссоциированной в тех пределах, которые диктуются теорией конденсации.

#### Список литературы

1. Кузнецов И. А., Станиславский О. Б., Кудрявцева И. С. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 8. С. 2029.
2. Eisenberg H., Mohan G. R. // J. Phys. Chem. 1959. V. 63. N 5. P. 671.
3. Dolar D., Span J., Isakovic S. // Biophys. Chem. 1974. V. 4. N 4. P. 312.
4. Jordan D. O., Kurucsev T., Martin M. L. // Trans. Faraday Soc. 1969. V. 65. Part 2. P. 606.
5. Szymczak J., Holyk P., Ander P. // J. Phys. Chem. 1975. V. 79. N 3. P. 269.
6. Nelson R. E., Ander P. // Ibid. 1971. V. 75. N 11. P. 1691.
7. Kwak J. C. T., Hayes R. S. // Ibid. 1975. V. 79. № 3. P. 265.
8. Kwak J. C. T., Johnston A. J. // Can. J. Chem. 1975. V. 53. № 6. P. 792.
9. Vink H. // Makromol. Chem. 1982. V. 183. N 9. P. 2273.
10. Mock R. A., Marshall Ch. A., Slykhouse Th. E. // J. Phys. Chem. 1954. V. 58. N 6. P. 498.
11. Vink H. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1981. V. 77. N 10. P. 2739.
12. Kuznetsov I. A., Apolonnik N. V. // Biopolymers. 1981. V. 20. N 10. P. 2083.
13. Кузнецов И. А., Воронцова О. В., Фабричная О. Б. // Молекуляр. биология. 1983. Т. 17. № 2. С. 392.
14. Кузнецов И. А., Филиппов С. М., Воронцова О. В. // Там же. 1979. Т. 13. № 3. С. 543.
15. Le Bret M., Zimm B. H. // Biopolymers. 1984. V. 23. N 2. P. 287.
16. Manning G. S. // Quart. Rev. Biophys. 1978. V. 11. № 2. P. 179.
17. Bloomfield V., Crothers D., Tinoco I. // Physical chemistry of nucleic acids. N. Y.: Harper & Row. 1974. P. 332.
18. Anderson Ch. F., Record M. Th. // Ann. Rev. Phys. Chem. 1982. V. 33. P. 191.
19. Krakauer H., Sturtevant J. M. // Biopolymers. 1968. V. 6. N 3. P. 491.

20. Barber R. // Biochim. Biophys. Acta. 1971. V. 238. N 1. P. 60.
21. Dore E., Frontali C., Gratton E. // Biopolymers. 1972. V. 11. N 10. P. 2033.
22. James Th. L., Noggle J. H. // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 1969. V. 62. N 3. P. 644.
23. Reuben J., Shporer M., Gabbay E. J. // Ibid. 1975. V. 72. N 1. P. 245.
24. Fuoss R. M., Kraus Ch. A. // J. Amer. Chem. Soc. 1933. V. 55. N 2. P. 476.
25. Fuoss R. M. // Ibid. 1935. V. 57. N 3. P. 488.
26. Manning G. S. // J. Phys. Chem. 1975. V. 79. N 2. P. 262.
27. Кузнецов И. А., Каргов С. И., Козлов А. Г. // Молекуляр. биология. 1984. Т. 18. № 6. С. 1583.
28. Воронцова О. В. Физико-химические свойства синтетических полинуклеотидов: Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1985.
29. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М.: Изд-во иностр. лит. 1963. С. 175.
30. Manning G. S. // Ann. Rev. Phys. Chem. 1972. V. 23. P. 117.

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

Поступила в редакцию  
19.XII.1989



## ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.183

© 1991 г.

*Деляк А. Н., Вараксин Н. А., Трухачев Г. В.,  
Смыслов П. А., Костровский В. Г.*

ДАВЛЕНИЕ ВОДЯНОГО ПАРА  
СУХОЙ ЭМУЛЬСИИ ВОДА — ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАН,  
СТАБИЛИЗИРОВАННОЙ ТВЕРДЫМИ ЧАСТИЦАМИ АМОРФНОЙ  
ОКИСИ КРЕМНИЯ

Экспериментально установлен факт существования стабильной системы, в которой давление паров воды, по крайней мере, на 4,1% превышает равновесное значение этой величины для плоской водной поверхности при той же температуре.

Прямой контакт любых материалов природного или искусственного происхождения с парами воды в условиях 100%-ной влажности и постоянной температуры сопровождается сорбцией молекул воды или ее отсутствием. Десорбция воды в таких условиях не наблюдалась [1].

Известно также, что пересыщенный пар создается с использованием специальных физических методов, обеспечивающих непрерывный подвод энергии к образцу. Время существования пересыщения после прекращения энергоподвода находится в пределах нескольких секунд и определяется скоростью диффузии паров воды в системе [2].

Цель данной работы — исследование с помощью автоматических микровесов динамики сушки сухой эмульсии вода — полидиметилсилоксан, стабилизированной аморфной окисью кремния, при комнатной температуре и различных значениях относительной влажности воздуха, а также качественное объяснение полученных данных.

## Экспериментальная часть

Сухую эмульсию получали энергичным перемешиванием смеси аморфной окиси кремния марки АМ1-300, гидрофобизированной полидиметилсилоксановым маслом, с дистиллированной водой (60%  $H_2O$ ) до исчезновения водной фазы. Внешний вид эмульсии — сухой порошок белого цвета. Через оптический микроскоп в нем видно большое количество частиц диаметром от 10 до 40 мкм.

Данные по динамике сушки образцов (рис. 1) получали на автоматических микровесах в изотермических условиях при  $293 \pm 0,1$  К. Погрешность взвешивания составляла  $2 \cdot 10^{-5}$  г. Во всех опытах при взвешивании использовали одну и ту же чашечку из пирексового стекла. Влажность в рабочем объеме задавали дистиллированной водой и раствором NaCl. Время от вскрытия емкости с порошком сухой эмульсии до первого результата взвешивания составляло от 20 до 30 с.

## Обсуждение результатов

Как следует из рис. 1, навеска воды массой 16 мг не меняет своей массы за 20 ч в условиях 100%-ной относительной влажности (зависимость 1). При 30%-ной относительной влажности навеска воды такой же массы уменьшилась вдвое (зависимость 2). Кривая 3 отражает динамику изменения массы навески сухой эмульсии (8,5 мг) в условиях 100%-ной относительной влажности, на ней можно выделить три участка. Начальный участок *OA* (1 ч) соответствует времени установления 100%-ной влажности в рабочем объеме весов после их герметизации. Участок *AB* занимает 12 ч и представляет собой прямую линию. Заключительный участок *BC* характеризует сухой остаток, причем значение массы остается неизменным в процессе досушивания образца при температуре 378 К и давлении 10 мм рт. ст. в течение 2 ч. Зависимость 4 отражает динамику изменения массы навески сухой эмульсии (9,5 мг) того же состава в условиях 30%-ной относительной влажности. Начальный участок на кривой 4 отсутствует, поскольку значение относительной влажности воздуха в помещении лаборатории близко к 30%.

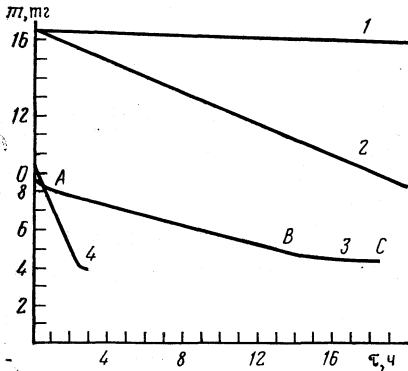


Рис. 1. Динамика изменения массы навесок сухой эмульсии и дистиллированной воды в условиях 30%-ной и 100%-ной относительной влажности воздуха

Повторные измерения воспроизводят кривые 3 и 4 с 10%-ной девиацией. Изменение массы навесок не изменяет наклон кривых. Тот факт, что образец сухой эмульсии сохнет в условиях 100%-ной относительной влажности, мы объясняем превышением величины давления водяного пара в нем над его равновесным значением для плоской водной поверхности при той же температуре. В таком случае кривая 3 описывает уменьшение массы образца в результате изотермической передистилляции паров воды из сухой эмульсии на плоскую водную поверхность. Для количественной оценки величины превышения давления водяных паров воспользуемся зависимостями 3 и 4.

В общем случае скорость изменения массы навески образца в чашечке весов есть результат двух процессов — испарения и конденсации водяного пара:

$$\frac{dm}{dt} = \left(\frac{dm}{dt}\right)_{\text{конд}} - \left(\frac{dm}{dt}\right)_{\text{исп}} \quad (1)$$

Скорость конденсации пропорциональна парциальному давлению паров воды в рабочем объеме весов и соответствует его равновесному значению при температуре опыта, а скорость испарения равна ей в условиях равновесия. Поэтому (1) можно переписать в виде

$$dm/dt = (p - p_0)\beta, \quad (2)$$

где  $p_0$  — равновесное значение давления пара воды исследуемого образца,  $p$  — заданное значение давления пара воды в рабочем объеме весов;  $\beta$  — размерный масштабный множитель.

Зависимостями 3 и 4 (рис. 1) описываются скорости испарения  $v_3 = -dm_3/dt$  и  $v_4 = -dm_4/dt$  двух идентичных образцов сухой эмульсии при пар-

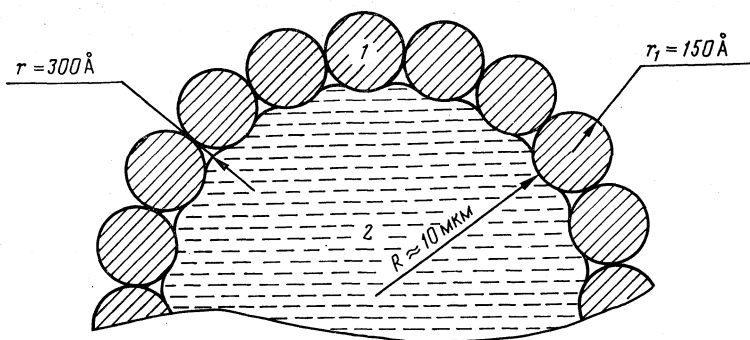


Рис. 2. Частица сухой эмульсии вода — полидиметилсилоксан, стабилизированной твердыми частицами аморфной окиси кремния

циальных давлений паров воды  $p_1$  и  $p_2$ , соответствующих 100%-ной и 30%-ной относительной влажности воздуха в рабочем объеме весов. Согласно (2), отношение этих скоростей дает

$$\frac{v_4}{v_3} = \frac{p_1 - p_0}{p_2 - p_0}. \quad (3)$$

Решив уравнение (3) относительно  $p_0$ , получим равновесное значение давления пара воды сухой эмульсии

$$p_0 = \frac{v_4 p_2 - v_3 p_1}{v_4 - v_3}. \quad (4)$$

Подставив в (4) значения  $p_1$  и  $p_2$  из условий опыта,  $v_3$  и  $v_4$ , определенные с помощью приведенных на рис. 1 кривых 3 и 4, получим  $p_0 = 18,3$  мм рт. ст., что на 4,1% превышает значение давления насыщенного пара над плоской поверхностью воды.

Предположим, что превышение давления пара сухой эмульсии обеспечивается присутствием в ней водных поверхностей с малым радиусом кривизны. Количественную оценку нетрудно получить, воспользовавшись формулой Томпсона

$$r = 2\sigma V_0 / kT \ln s, \quad (5)$$

где  $\sigma$  — коэффициент поверхностного натяжения воды;  $V_0$  — объем, приходящийся на одну молекулу жидкости;  $s$  — пересыщение. В данном случае  $s = p_0/p = 1,043$ , откуда для температуры 293 К значение  $r = 300$  А.

Физическую модель, объясняющую факт существования в системе искривленных поверхностей столь малого радиуса, мы предполагаем следующую. Частицы сухой эмульсии представляют собой структуры, подобные показанной на рис. 2. Шарики аморфной окиси кремния 1, гидрофобные за счет присутствия на их поверхности полидиметилсилоксанового масла, вдавливаются в поверхность водной капли 2 довольно большого (до десятков микрон) размера таким образом, что на водной поверхности в среднем большого радиуса кривизны образуются выпуклости с радиусом кривизны  $\sim 300$  А. Диффузия пара осуществляется через отверстия, образующиеся между соседними шариками и существующие благодаря недостатку масла на поверхности твердых частиц аморфной окиси кремния.

Природа сил, обеспечивающих существование такой структуры, на наш взгляд, электростатическая. Сферические частицы радиусом  $r_1=150$  Å и с зарядом, например,  $1,6 \cdot 10^{-19}$  кулон (один электрон) каждая, образующие вокруг водяной капли структуру (рис. 2), обеспечивают давление на ее поверхность

$$p \approx q_1 n q_2 / R^2 S, \quad (6)$$

где  $q_1$  — заряд капли воды,  $q_2$  — заряд отдельной частицы аморфной окиси кремния,  $n$  — число частиц аморфной окиси кремния на поверхности капли воды,  $S$  — площадь поверхности капли воды. При  $q_1 = n q_2 = q$  и максимальной плотности упаковки частиц аморфной окиси кремния на поверхности капли воды (гексагональная упаковка), выражение (6) можно переписать в виде

$$p \approx 4\pi q^2 / 9r_1^4. \quad (7)$$

Подставив в (7) приведенные выше значения для  $r_1$  и  $q$ , получим  $p = 6000$  Па. Плотность зарядов на поверхности капель воды и частицах аморфной окиси кремния может быть существенно большей.

#### Список литературы

1. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979.
2. Анисимов М. П., Штейн М. С., Костровский В. Г. // Коллоид. журн. 1978. Т. 40. № 1. С. 116.

Поступила в редакцию  
26.I.1990

УДК 532.783

© 1991 г.

*Казаков Н. В., Казначеев А. В., Соинн А. С.***ВЯЗКОУПРУГИЕ СВОЙСТВА НЕМАТИКА В СИСТЕМЕ  
ДИСУЛЬФОИНДАНТРОН — ВОДА**

Исследован переход Фредерикса в магнитном поле типичной хромонической нематической мезофазы в системе дисульфоиндантрон — вода. На основании этих исследований определены константа упругости  $K_{22}$ , вращательная вязкость  $\gamma_1$ , энергия сцепления  $W$ . Показано, что значения  $K_{22}$  и  $W$  по порядку величины соответствуют данным для термотропных нематиков, а величина  $\gamma_1$  превосходит на два порядка типичные значения для термотропных нематиков.

В последние годы усилился интерес к нетрадиционным жидкокристаллическим системам. Одной из таких систем являются так называемые хромонические мезофазы [1], которые представляют собой водные растворы веществ (чаще всего красителей и лекарств) с плоскими большими молекулами. Эти молекулы образуют колоночные структуры типа «стопки монет». При низких концентрациях отдельные колонки являются структурными элементами нематической мезофазы. При больших концентрациях колонки упаковываются по гексагональному закону и образуется мезофаза М.

Хромонические мезофазы в настоящее время интенсивно изучаются [2]. Однако их физические и прежде всего вязкоупругие свойства совершенно не исследованы. В данной работе впервые приведены результаты изучения перехода Фредерикса в магнитном поле типичной хромонической нематической мезофазы и измерения упругой константы кручения  $K_{22}$ , вращательной вязкости  $\gamma_1$ , анизотропии диамагнитной восприимчивости  $\chi_a$ .

Изучали хромоническую мезофазу системы дисульфоиндантрон — вода, жидкокристаллическое поведение которой описано в работе [3]. Нематическая мезофаза при концентрации 6 масс. % дисульфоиндантрона существует в интервале температур 15–24° С. Исследуемые образцы представляли собой плоскопараллельные стеклянные капилляры, которые после заполнения нематиком герметизировали пицеином для предотвращения испарения воды. В качестве прокладок использовали лавсановую пленку различной толщины. Толщина капилляра считалась равной толщине лавсановой пленки. Для получения хорошей планарной ориентации нематика стекла капилляра подвергали специальной обработке. Очищенные в хромике и промытые в дистиллированной воде в течение трех часов стекла высушивали в сушильном шкафу при 110° С. После просушки стекла вытягивали со скоростью ~5 мм/мин из 5% раствора нитроцеллюлозы в ацетоне, после чего высушивали в сушильном шкафу при 80° С в течение 3–4 ч. Затем стекла натирали хлопчатобумажным ворсом на натирочной машине в течение 5 мин. После заправки ячейки однородная планарная ориентация возникала через 2–3 ч. Возникновение ориентации контролировали с помощью поляризационного микроскопа. Получение однородной

планарной ориентации удавалось достичь и без дополнительного покрытия стекол нитроцеллюлозой. Для этого очищенные стекла натирали хлопчатобумажным ворсом на натирочной машине в течение 30 мин.

Для изучения перехода Фредерикса и релаксационных процессов приготовленные ячейки помещали в термостат между полюсами электромагнита. Использовали электромагнит ФЛ-1 с полюсными наконечниками диаметром 5 см, который в зазоре 3 см позволял получить поле до 20 кЭ. Образцы термостатировали водяным термостатом с точностью  $\pm 0,1^\circ \text{C}$ .

В связи с тем, что исследуемая система обладает большим дихроизмом поглощения, процесс переориентации нематика в магнитном поле изучали по изменению оптической плотности в плоско-поляризованном свете. Образец освещался лучом гелий-неонового лазера, длина волны которого близка к максимуму поглощения исследуемой системы ( $\lambda_{\text{макс}} = 0,65 \text{ мкм}$ ). Направление натирания стекол, вдоль которого был ориентирован директор, лежало в плоскости поляризации лазерного луча. Такое расположение ячейки относительно плоскости поляризации соответствовало минимуму поглощения света. Лазерный луч проходил через образец нормально к плоскости слоя и регистрировался фотоумножителем ФЭУ-68. Сигнал с фотоумножителя поступал на самописец КСП-4.

В проводимых экспериментах регистрировалось изменение интенсивности прошедшего света в магнитном поле. Из этих данных рассчитывалось изменение оптической плотности  $\Delta D$  образцов по формуле

$$\Delta D = \ln(I_{\parallel}/I_{\perp})$$

где  $I_{\parallel}$  и  $I_{\perp}$  — интенсивности прошедшего через систему света в отсутствие и при наличии поля. Измерение  $\chi_a$  проводилось на установке, описанной в [4]. В магнитном поле до 20 кЭ, приложенном перпендикулярно директору, изменения оптической плотности образцов не наблюдалось. На основании этого был сделан вывод, что анизотропия магнитной восприимчивости  $\chi_a$  исследуемой системы отрицательна. Измерение величины  $\chi_a$  дало значение  $-1,4 \cdot 10^{-8}$ .

В дальнейшем предполагалось, что для хромонических нематиков применима континуальная теория, разработанная для термотропных жидких кристаллов. Так как  $\chi_a < 0$ , то для наблюдения перехода Фредерикса магнитное поле прикладывалось вдоль директора. Если  $K_{22} < K_{11}$ , как и в термотропных нематиках, то в рассматриваемой геометрии эксперимента, начиная с критического поля  $H_{F_2}$  будет наблюдаться деформация кручения, обусловленная  $K_{22}$ . Экспериментальным подтверждением возникновения кручения служило то, что изменение оптической плотности образца под действием магнитного поля происходило и в том случае, когда плоскость поляризации падающего излучения перпендикулярна директору. В случае деформации поперечного изгиба, обусловленной константой упругости Франка  $K_{11}$ , это наблюдаться не должно.

Деформация кручения, возникающая в полях  $H$  чуть выше критического, имеет вид [5]

$$\varphi = 2 \left( \frac{H}{H_{F_2}} - 1 \right)^{1/2} \sin \frac{\pi}{d} z,$$

где  $\varphi$  — угол поворота директора от первоначальной ориентации в плоскости слоя,  $d$  — толщина слоя,  $z$  — координата, отсчитываемая вдоль нормали к слою. Изменение ориентации директора приводит к изменению коэффициента поглощения

$$\Delta k(z) = (k_{\perp} - k_{\parallel}) \sin^2 \varphi, \quad (1)$$

Рис. 1. Зависимости изменения оптической плотности  $\Delta D$  от поля  $H$  при различных толщинах образцов  $d$ : 1-7, 2-14, 3-21, 4-35, 5-51, 6-70, 7-85, 8-110 мкм. На поверхности стекол ячеек нанесена нитроцеллюлоза

Рис. 2. Зависимости изменения оптической плотности  $\Delta D$  от поля  $H$  при различных толщинах образцов  $d$ : 1-7, 2-14, 3-21, 4-35, 5-51, 6-70, 7-85, 8-110 мкм. Чистые стекла натерты хлопчатобумажным ворсом

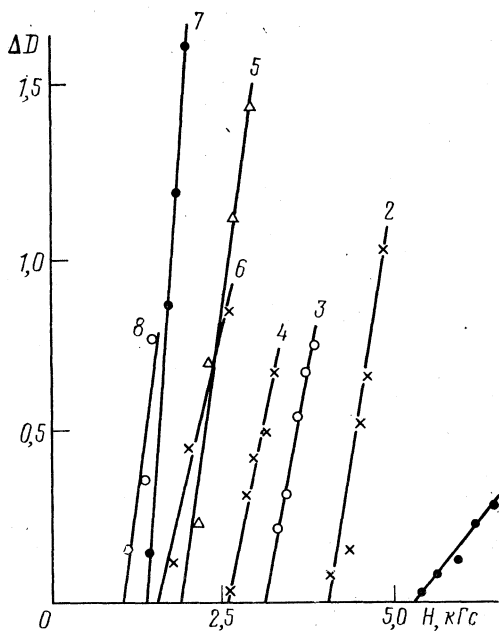


Рис. 1

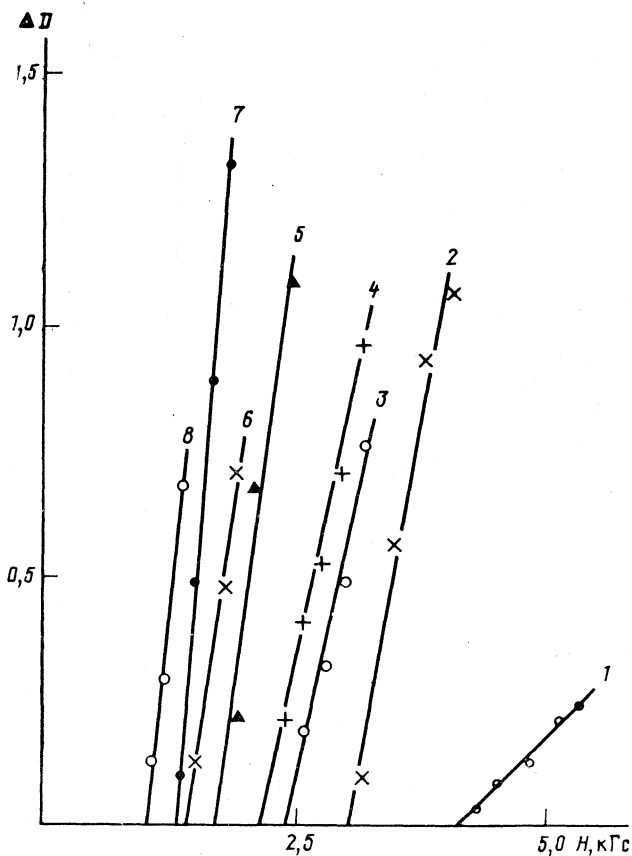


Рис. 2

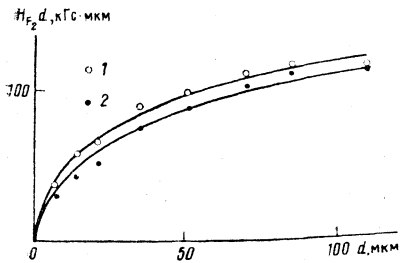


Рис. 3

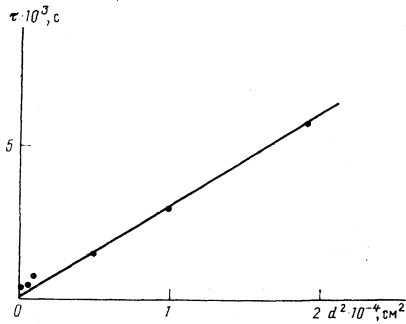


Рис. 5

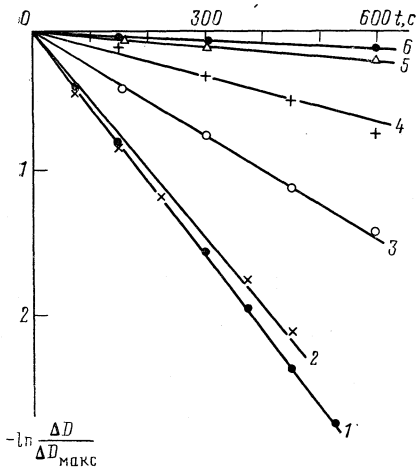


Рис. 4

Рис. 3. Зависимости величины  $H_{F_2}d$  от толщины слоя  $d$  при различных обработках поверхностей ячеек: 1 — стекла обработаны нитроцеллюлозой, 2 — чистые стекла. Сплошные кривые соответствуют расчетным значениям  $y_0$  и  $\xi$

Рис. 4. Логарифмические зависимости изменения относительной оптической плотности от времени при различных толщинах образцов  $d$ : 1 — 7, 2 — 20, 3 — 30, 4 — 70, 5 — 100, 6 — 140 мкм. На поверхности стекол ячеек нанесена нитроцеллюлоза

Рис. 5. Зависимость времени релаксации  $\tau$  от квадрата толщины образцов  $d$ . На поверхности стекол ячеек нанесена нитроцеллюлоза

где  $k_{\parallel}$  и  $k_{\perp}$  — коэффициенты поглощения вдоль и поперек директора. Интегрирование выражения (1) по координате  $z$  позволяет определить изменение оптической плотности ячейки. При  $\varphi \ll 1$  получаем

$$\Delta D = (k_{\perp} - k_{\parallel}) \int_0^d \varphi^2 dz = 2d(k_{\perp} - k_{\parallel}) \left( -\frac{H}{H_{F_2}} - 1 \right). \quad (2)$$

Таким образом, при  $H \gg H_{F_2}$ , значение  $\Delta D$  должно линейно зависеть от величины  $H$ .

На рис. 1 и 2 представлены экспериментальные зависимости изменения оптической плотности от напряженности поля для образцов различной толщины и при различной обработке опорных поверхностей. Они хорошо описываются линейными функциями, что согласуется с формулой (2). Линейная экстраполяция  $\Delta D(H)$  к нулю позволила определить значения критических полей Фредерикса. Обработка экспериментальных данных проводилась по методу наименьших квадратов. На рис. 3 представлены зависимости величины  $y = H_{F_2}d$  от толщины слоя  $d$  при различной обработке опорных поверхностей. Увеличение значения  $y$  с ростом  $d$  свидетельствует о конечности величины энергии сцепления нематика с



опорными поверхностями [6]. Теоретически эта зависимость описывается функцией [5]

$$\frac{\xi}{d} \frac{y}{y_0} = \operatorname{ctg} \frac{\pi}{2} \frac{y}{y_0}, \quad (3)$$

где  $\xi = \pi K_{22}/W$  — характерная длина, определяющая влияние твердой поверхности на ориентацию нематика в некоторой пристеночной области,  $W$  — энергия сцепления,  $y_0 = H_{c2}d = \pi (K_{22}/|\chi_a|)^{1/2}$ ,  $H_{c2}$  — поле Фредерикса при бесконечно большой энергии сцепления. Обработывая экспериментальные данные, представленные на рис. 3, по методу наименьших ква-

Обработка	$\chi_a$	$y_0$ , кГс·мкм	$\xi$ , мкм	$K_{22}$ , дин	$W$ , $\frac{\text{эрг}}{\text{см}^2}$	$\gamma_1$ , П
Нитроцеллюлоза	$1,4 \cdot 10^{-8}$	182,5	85	$4,7 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	142
Чистые стекла	$1,4 \cdot 10^{-8}$	182,5	118	$4,7 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	142

дратов, для функции (3) мы определили  $y_0$  и  $\xi$ . По найденным  $y_0$  и  $\xi$  рассчитаны  $K_{22}$  и  $W$ . Результаты расчетов представлены в таблице.

Для определения коэффициента вращательной вязкости  $\gamma_1$  исследовался процесс релаксации нематика после выключения поля. Исходная деформация создавалась полями немного выше критического. При выключении поля изменение угла ориентации директора происходит по закону [5]

$$\varphi = \varphi_0(z) e^{-t/\tau}, \quad (4)$$

где  $\varphi_0(z)$  — угол поворота директора в начальный момент времени,  $\tau = \gamma_1 d^2 / \pi^2 K_{22}$  — время релаксации. Подставляя (4) в (2), получаем изменение оптической плотности от времени

$$\Delta D = \Delta D_{\text{макс}} e^{-2t/\tau},$$

где  $\Delta D_{\text{макс}}$  — начальное изменение оптической плотности. На рис. 4 представлены экспериментальные зависимости изменения оптической плотности от времени для образцов различной толщины. Эти зависимости хорошо описываются экспоненциальной функцией. Обработывая экспериментальные данные по методу наименьших квадратов, мы рассчитали времена релаксации. На рис. 5 представлена экспериментальная зависимость времени релаксации от квадрата толщины образца. Из этого рисунка видно, что для больших толщин, где  $d/\xi \gg 1$ , зависимость  $\tau \sim d^2$  выполняется. Отклонение от этой зависимости в области малых толщин ( $d/\xi < 1$ ) может быть связано с поверхностными эффектами. Определив тангенс угла наклона функции  $\tau(d^2)$  и используя значение  $K_{22}$ , рассчитали коэффициент вращательной вязкости  $\gamma_1$ . Результаты расчета представлены в таблице. Из таблицы видно, что величина  $\gamma_1$  на два порядка превосходит типичные значения для термотропных нематиков. Это может быть связано с большой энергией активации для вращательной диффузии, что, по-видимому, обусловлено большим размером структурных элементов.

Таким образом, полученные в работе экспериментальные данные позволяют утверждать, что в хромонических лиотропных нематиках константа упругости  $K_{22}$  и энергия сцепления  $W$  по порядку величин хорошо

согласуются с данными для термотропных нематиков, в то время как вращательная вязкость на два порядка превышает типичные значения для последних.

Благодарим Е. Л. Китаеву за помощь в приготовлении лиомезофаз.

#### Список литературы

1. Attwood T. K., Lydon M. E., Jones F. // *Liquid Cryst.* 1986. V. 1. № 6. P. 499.
2. Василевская А. С., Генералова Э. В., Сонин А. С. // *Успехи химии.* 1989. Т. 58. № 9. С. 1575.
3. Быков В. А., Василевская А. С., Генералова Э. В. и др. // *Журн. физ. химии.* 1989. Т. 63. № 3. С. 793.
4. Казаков Н. В., Сонин А. С. // *ПТЭ.* 1990. № 1. С. 190.
5. Пикин С. А. Структурные превращения в жидких кристаллах. М.: Наука, 1981. С. 90.
6. Блинов Л. М., Кац Е. И., Сонин А. А. // *Успехи физ. наук.* 1987. Т. 152. № 3. С. 449.

Научно-исследовательский институт  
органических полупродуктов и красителей  
Москва

Поступила в редакцию  
28.IV.1990

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 536.7

© 1991 г.

Альпер Г. А., Куликова Е. Ю., Сидорычева А. В.,  
Крестов Г. А.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕОРИИ МАСШТАБНЫХ ЧАСТИЦ ДЛЯ РАСЧЕТА НЕКОТОРЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ В РАСТВОРЕ

Теория масштабных частиц, используемая при моделировании процессов сольватации в растворах, применена для расчетов энтропийной составляющей процесса растворения в системах инертный газ — растворитель и инертный газ — смешанный растворитель. Показано хорошее совпадение величины изменения энтропии, связанное с образованием полости в структуре растворителя при растворении газа, рассчитанной по теории масштабных частиц, и другими методами.

Развитые Г. А. Крестовым [1, 2] представления позволяют находить термодинамические функции сольватации, количественно характеризующие структурные изменения растворителя в процессах растворения веществ и сольватации образуемых ими частиц в растворах. Эти вклады получили в дальнейшем название структурно-термодинамических характеристик сольватации. Этот подход был успешно применен, в частности, к растворам инертных газов в жидкости. Растворение неполярного газа в жидкости рассматривается как сумма двух процессов

$$\Delta Y_p = \Delta Y_A^\circ + \Delta Y_B^\circ. \quad (1)$$

Первая из этих составляющих отвечает образованию полости в растворителе ( $\Delta Y_A^\circ$ ), вторая ( $\Delta Y_B^\circ$ ) — процессам взаимодействия молекулы газа с растворителем. Обычно по уравнению (1) определяются изменения энтропии при растворении. При этом расчетным путем, как правило, находится величина  $\Delta \bar{S}_B^\circ$ , которая характеризует, по мнению Г. А. Крестова [1], потерю поступательной составляющей энтропии рассматриваемой частицы при ее переходе из газообразного состояния в раствор [1]. Затем по уравнению (1) находится величина  $\Delta \bar{S}_A^\circ$ .

Есть два пути расчета величины  $\Delta \bar{S}_B^\circ$  [1–3], оба они имеют свои ограничения. Первый способ связан с определением степени ограничения поступательной составляющей энтропии газообразной частицы при переходе ее в раствор ( $K$ ). Анализ имеющейся литературы [1, 2] показывает, что расчет величины  $K$  осуществляется полуэмпирическим методом. Второй путь использует величину  $V_2(p)$  [3] — объем, занимаемый молекул газа в объеме раствора  $V(p)$ . Эта величина, по-видимому, может быть найдена только из эксперимента. Сведения, имеющиеся в литературе, весьма ограничены, что не позволяет широко использовать упомянутый метод. Вместе с тем величина  $\Delta \bar{S}_A^\circ$  может быть найдена расчетным путем с использованием теории масштабных частиц [4, 5].

По теории масштабных частиц процесс растворения представляется состоящим из двух последовательных стадий: образования в растворителе полости нужного размера; размещение растворяемой частицы в полости с одновременным «включением» всех видов ее взаимодействия с окружающими молекулами растворителя [4–6]. Теория масштабных частиц дает формулы для расчета всех термодинамических функций растворения идеального газа, причем по отдельности — функции образования полости и функций взаимодействия.

Для расчета свободной энергии образования полости в растворителе использует следующее выражение:

$$\Delta G_{\text{пол}}^{-\circ} = RT \left\{ -\ln(1-y) + \frac{3y}{1-y} \frac{\sigma_2}{\sigma_1} + \left[ \frac{3y}{1-y} + \frac{9}{2} \frac{y^2}{(1-y)^2} \right] \frac{\sigma_2^2}{\sigma_1^2} \right\} + \frac{\pi}{6} p N_A \sigma_2^3, \quad (2)$$

где  $y = \frac{\pi}{6} \sigma_1^3 \frac{N_A}{V_1}$  — коэффициент упаковки молекул растворителя,  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  — соот-

ветственно диаметры твердой сферы молекул растворителя и растворенного вещества,  $V_1$  — мольный объем чистого растворителя,  $p$  — внешнее давление. Для изменения энтальпии при образовании полости использовали выражение

$$\Delta H_{\text{пол}}^{\circ} = RT^2 \alpha_1 y (1-y)^{-3} \left\{ (1-y)^2 + 3(1-y) \frac{\sigma_2}{\sigma_1} + 3(1+2y) \frac{\sigma_2^2}{\sigma_1^2} \right\} + \frac{\pi}{6} p N_A \sigma_2^3, \quad (3)$$

где  $\alpha_1$  — коэффициент термического расширения растворителя [7]. Отсюда

$$\Delta S_{\text{пол}}^{-\circ} = (\Delta H_{\text{пол}}^{-\circ} - \Delta G_{\text{пол}}^{-\circ}) / T. \quad (4)$$

С помощью выражений (2)–(4) были рассчитаны термодинамические параметры образования полости ( $\Delta G_{\text{пол}}^{\circ}$ ,  $\Delta H_{\text{пол}}^{\circ}$ ,  $\Delta S_{\text{пол}}^{-\circ}$ ) для следующих систем: Ar/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, Ar/H<sub>2</sub>O, Ar/CH<sub>3</sub>OH, Ar/CCl<sub>4</sub>, Ar/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, Ar/(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, He/CH<sub>3</sub>OH, He/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, Kr/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, без учета температурной зависимости величин  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$ . Результаты расчетов термодинамических характеристик чрезвычайно чувствительны к параметру  $\sigma_1$  и в меньшей степени к  $\sigma_2$  [6]. Полученные результаты ( $T=298,15$  K) приведены в таблице ( $\Delta G^{\circ}$ ,  $\Delta H^{\circ}$ , кДж·моль<sup>-1</sup>;  $\Delta S^{\circ}$ , Дж·моль<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>).

Растворитель	$\Delta G_{\text{пол}}^{-\circ}$	$\Delta H_{\text{пол}}^{-\circ}$	$\Delta S_{\text{пол}}^{-\circ}$	$\Delta \bar{S}_A$ [3]
аргон				
H <sub>2</sub> O	19,74	3,36	-54,60	-45
CH <sub>3</sub> OH	13,80	9,00	-16,00	-16,00
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	13,59	9,31	14,24	—
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	13,93	14,25	1,096	—
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	14,71	16,24	5,14	2
гелий				
CH <sub>3</sub> OH	7,44	5,96	-4,96	-1,0
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	8,73	6,81	-6,36	—
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	10,17	10,65	1,6	10,9
криптон				
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	15,53	16,89	4,5	4,0

Необходимо отметить, что при переходе от воды к спиртам и далее к углеводородам наблюдается рост величины  $\Delta S_{\text{пол}}^{-\circ}$ , что объясняется увеличением разупорядоченности структуры растворителей (см. таблицу). Из таблицы следует, что значения  $\Delta S_{\text{пол}}^{-\circ}$ , рассчитанные по теории масштабных частиц (уравнение 5), довольно хорошо согласуются с величинами  $\Delta \bar{S}_A$ , приведенными в литературе и определенными с использованием других методов расчета [3].

Независимо от уравнения (4) величину  $\Delta S_{\text{пол}}^{-\circ}$  можно вычислить непосредственно из выражения [7]

$$\Delta S_{p.c.} = \Delta \bar{S}_{\text{пол}}^{\circ} + \bar{S}_i - R \ln(RT/V_1) + \alpha_1 RT, \quad (5)$$

где  $\bar{S}_i$  — энтропия взаимодействия молекул раствора с молекулами растворителя. Для системы инертный газ — растворитель величина  $\bar{S}_i$  принимает нулевое значение [7].

Значения  $\Delta S_{\text{пол}}^{-\circ}$ , Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>, рассчитанные по теории масштабных частиц для эквимолекулярного состава смешанного растворителя, приведены ниже ( $T = 298,15$  К):

Система	H <sub>2</sub> O – CH <sub>3</sub> OH/Ar	H <sub>2</sub> O – C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH/Ar	H <sub>2</sub> O – (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO/Ar	CH <sub>3</sub> – C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH/Ar
$\Delta S_{\text{пол}}^{-\circ}$	11,49	28,74	29,44	20,70

Диаметр твердой сферы молекул бинарного растворителя рассчитывали, без учета взаимодействия молекул смешанного растворителя, по следующей формуле:

$$\sigma_{\text{ср}} = (\sigma_1' + \sigma_2'')/2, \quad (6)$$

где  $\sigma_1'$  и  $\sigma_2''$  соответственно диаметры твердой сферы молекул первого и второго компонентов бинарного растворителя. Таким образом, полученные результаты показывают идентичность параметров  $\Delta S_A$  и  $\Delta S_{\text{пол}}^{-\circ}$  в рассмотренных подходах.

#### Список литературы

1. Крестов Г. А. // Журн. структур. химии. 1962. Т. 3. № 2. С. 137.
2. Крестов Г. А., Неделько Б. Е. // Термодинамика и строение растворов. Межвуз. сб. Иваново: Изд. ИХТИ. 1973. Вып. 1. С. 52–67.
3. Абросимов В. К. // Современные проблемы химии растворов. М.: Наука, 1986. С. 116–122.
4. Reiss H., Frisch H. L., Lebovitz I. L. // J. Chem. Phys. 1959. V. 31. № 2. P. 396.
5. Reiss H., Frisch H. L., Lebovitz I. L. // Ibid. 1960. V. 32. № 1. P. 119.
6. Белоусов В. П., Панов М. Ю. Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983.
7. Pierotti R. // Chem. Rev. 1976. V. 76. № 6. P. 717.

Академия наук СССР  
Институт химии неводных растворов  
Иваново

Поступила в редакцию  
5.II.1990

УДК 541.11

© 1991 г.

*Ниженко В. И., Флока Л. И., Хиля Г. П.*

#### СОСТАВ И СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ДВОЙНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ ЖЕЛЕЗА, КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ С ОЛОВОМ

С использованием термодинамических теорий поверхностного натяжения растворов, адсорбционного уравнения Гиббса, условия устойчивости поверхности, а также экспериментальных данных о концентрационных зависимостях поверхностного натяжения, молярных объемов сплавов и активностей компонентов определены состав поверхности, термодинамические активности компонентов на ней и энергии Гиббса образования раствора на поверхности металлических систем железо – олово, кобальт – олово и никель – олово.

Показано, что в системе железо – олово раствор на поверхности меньше отклоняется от идеального поведения по сравнению с объемом, в системах кобальт – олово и никель – олово раствор на поверхности сильнее отклоняется от идеальности в отрицательную сторону по сравнению с поведением раствора в объеме.

Технология получения материала в ряде случаев предусматривает наличие границы раздела жидкая фаза – газ (плавление, рафинирование, спекание в присутствии жидкой фазы, пропитка и др.). Состав и свойства поверхности определяют качество получаемого материала. Одним из методов получения информации о составе и термодинамических свойствах поверхности подвижных фаз является анализ экспериментально найденных концентрационных зависимостей поверхностного натяжения совместно с данными о молярных объемах и термодинамических актив-

ностях компонентов. Для высокотемпературных объектов исследования этот метод пока остается основным.

В настоящей работе получены данные о составе поверхности, термодинамических активностях компонентов на поверхности, энергиях Гиббса образования раствора на поверхности и их избыточных величинах для расплавов систем железо — олово, кобальт — олово и никель — олово.

В [1] приведена формула, устанавливающая связь между концентрацией одного из компонентов на поверхности и относительной адсорбцией. Эту зависимость для слоя конечной толщины можно представить следующим образом:

$$x_{\omega,2} = \frac{x_2 - \Gamma_{N,2} \bar{\omega}_1 / n}{1 - \Gamma_{N,2} (\bar{\omega}_2 - \bar{\omega}_1) / n}, \quad (4)$$

где  $x_{\omega,2}$  и  $x_2$  — содержание (мол. доли) второго компонента на поверхности и в объеме расплава,  $\bar{\omega}_1$  и  $\bar{\omega}_2$  — парциальные молярные площади первого и второго компонентов на поверхности,  $n$  — число монослоев на поверхности,  $\Gamma_{N,2}$  — адсорбция второго компонента ( $N$  — вариант адсорбции по Гуттенгейму и Адаму, который оказывается более удобным по сравнению с относительной адсорбцией при рассмотрении расплавов в широкой области концентраций):

$$\Gamma_{N,2} = - \frac{a_2 (1-x_2)}{RT} \frac{d\sigma}{da_2},$$

где  $a_2$  — активность второго компонента,  $\sigma$  — поверхностное натяжение,  $R$  — газовая постоянная,  $T$  — температура, К.

При определении минимально возможной толщины поверхности использовано условие устойчивости поверхности [1]:

$$(dx_{\omega,i} / dx_i)_T \geq 0. \quad (2)$$

Согласно этому условию, должно наблюдаться симбатное изменение состава поверхности в зависимости от состава объемной фазы. При расчете  $x_{\omega,2}$  по уравнению (1) для различных значений  $n$  следует добиться выполнения неравенства (2), в этом случае найденное  $n$  соответствует минимально возможной толщине поверхности (в единицах монослоя).

Для определения  $\bar{\omega}_i$  использовано соотношение

$$\bar{\omega}_i = f \bar{V}_i^{2/3} N^{1/3},$$

где  $\bar{V}_i$  — парциальный молярный объем  $i$ -го компонента,  $N$  — число Авогадро,  $f$  — коэффициент упаковки, близкий к единице.

Активности компонентов  $a_{\omega,i}$  на поверхности определялись в соответствии с термодинамической теорией поверхностного натяжения реальных растворов [2, 3] по уравнению:

$$a_{\omega,i} = a_i \exp \left( \frac{\sigma \bar{\omega}_i / n - \sigma_i \omega_i / n}{RT} \right),$$

где  $\sigma$  и  $\sigma_i$  — поверхностное натяжение раствора и  $i$ -го чистого компонента,  $\omega_i$  — молярная площадь чистого  $i$ -го компонента в виде монослоя.

Зная  $a_{\omega,i}$ , можно рассчитать энергию Гиббса образования раствора на поверхности  $\Delta G_{\omega}$  и ее избыточную величину  $\Delta G_{\omega}^{\text{изб}}$  по известным соотношениям:

$$\Delta G_{\omega} = x_{\omega,1} \bar{\Delta G}_{\omega,1} + x_{\omega,2} \bar{\Delta G}_{\omega,2},$$

$$\text{где } \bar{\Delta G}_{\omega,i} = RT \ln a_{\omega,i},$$

$$\text{и } \Delta G_{\omega}^{\text{изб}} = x_{\omega,1} \bar{\Delta G}_{\omega,1}^{\text{изб}} + x_{\omega,2} \bar{\Delta G}_{\omega,2}^{\text{изб}},$$

$$\text{где } \bar{\Delta G}_{\omega,i}^{\text{изб}} = RT \ln a_{\omega,i} / x_{\omega,i}.$$

В приведенных соотношениях  $\bar{\Delta G}_{\omega,i}$ ,  $\bar{\Delta G}_{\omega,i}^{\text{изб}}$  — парциальные значения энергии Гиббса компонентов при образовании раствора на поверхности и их избыточные величины.

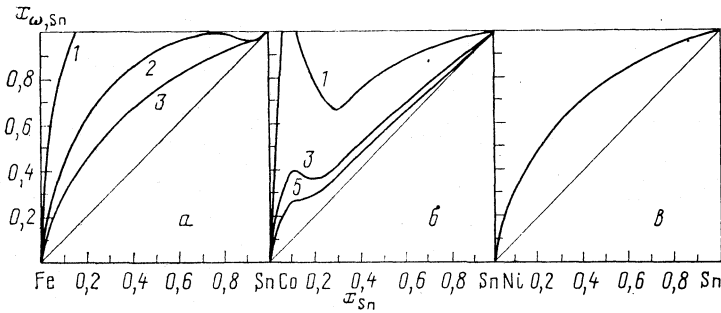


Рис. 1. Зависимости состава поверхности от состава объема в расплавах железа (а), кобальта (б) и никеля (в) с оловом, у кривых указаны значения  $n$

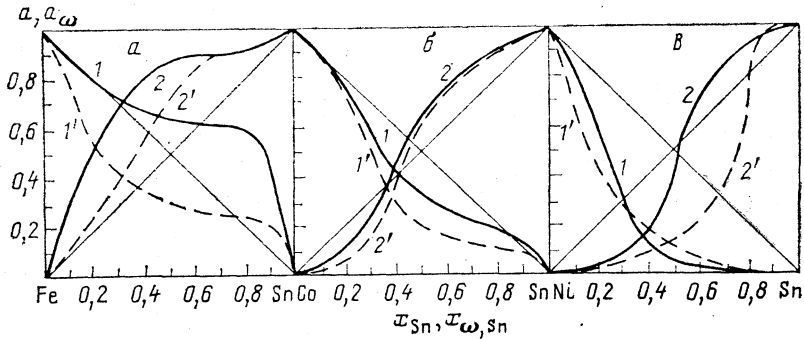


Рис. 2. Термодинамические активности компонентов в объеме расплава (1, 2) и на поверхности (1', 2') двойных жидких сплавов Me - Sn; Me: а - Fe, б - Co, в - Ni; 1, 1' - Me, 2, 2' - Sn

Необходимые экспериментальные данные для расчета состава и свойств поверхности [4-10] приведены в таблице. Зависимость состава поверхности от объемной концентрации для расплавов системы железо - олово приведена на рис. 1. При  $n=2$  на изотерме при  $x_{\omega, Sn}=0,9$  наблюдается неглубокий минимум, при  $n=3$  получается симбатная зависимость состава поверхности от состава в объеме раствора. Для рассматриваемой системы справедлива полислоенная модель поверхности. Значения

**Поверхностное натяжение  $\sigma$ , мДж/м<sup>2</sup>, молярный объем  $V$ , м<sup>3</sup>/моль и активности компонентов расплавов систем Fe - Sn, Co - Sn и Ni - Sn**

$x_2$	$\sigma$	$V \cdot 10^6$	$a_{Sn}$	$a_{Fe}$	$\sigma$	$V \cdot 10^6$	$a_{Sn}$	$a_{Co}$	$\sigma$	$V \cdot 10^6$	$a_{Sn}$	$a_{Ni}$
	Fe - Sn (1550° C)				Co - Sn (1550° C)				Ni - Sn (1500° C)			
0	1852	7,94	0	1	1885	7,744	0	1	1725	7,53	0	1
0,05	980	8,37	0,138	0,951	1450	8,08	0,018	0,95	1298	7,810	0,002	0,937
0,1	850	8,78	0,271	0,902	1150	8,43	0,04	0,90	1170	8,108	0,006	0,847
0,2	647	9,62	0,510	0,808	800	9,26	0,11	0,76	1007	8,840	0,025	0,588
0,3	570	10,58	0,681	0,735	650	10,15	0,223	0,582	829	9,660	0,068	0,300
0,4	525	11,70	0,800	0,678	555	11,15	0,453	0,400	686	10,657	0,182	0,110
0,5	497	12,86	0,855	0,645	480	12,40	0,618	0,330	590	11,794	0,400	0,060
0,6	485	14,00	0,876	0,624	430	13,63	0,742	0,260	536	13,060	0,704	0,035
0,7	485	15,25	0,882	0,612	415	14,90	0,800	0,220	493	14,600	0,832	0,020
0,8	470	16,75	0,896	0,586	400	16,78	0,880	0,180	477	16,068	0,905	0,012
0,9	460	18,05	0,927	0,466	385	17,95	0,930	0,130	452	17,916	0,955	0,010
1	450	19,16	1	0	370	19,174	1	0	453	19,21	1	0

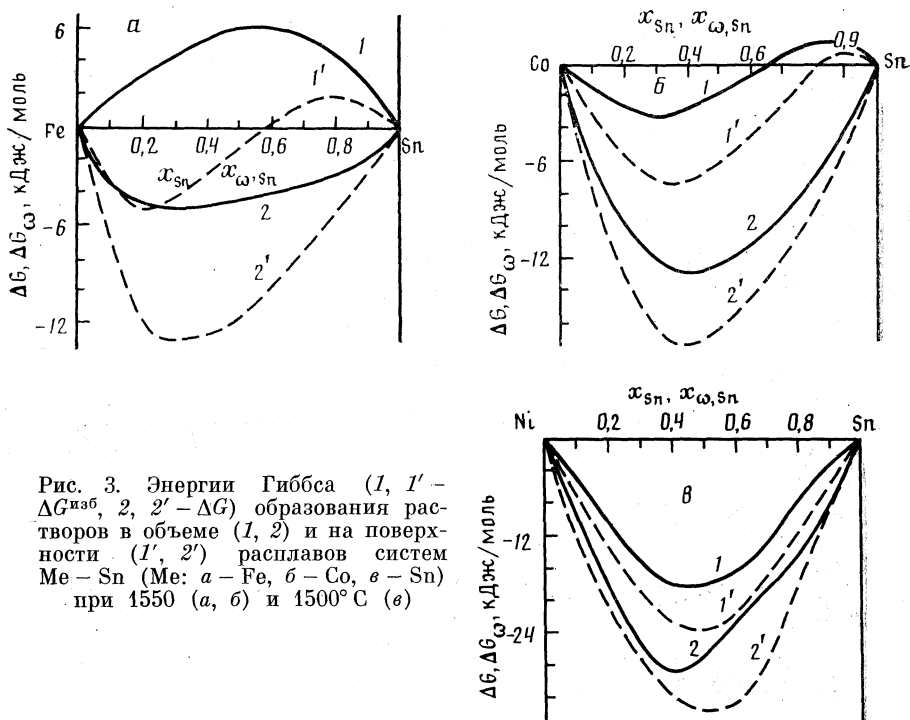


Рис. 3. Энергии Гиббса (1, 1' -  $\Delta G^{изб}$ , 2, 2' -  $\Delta G$ ) образования растворов в объеме (1, 2) и на поверхности (1', 2') расплавов систем Me - Sn (Me: а - Fe, б - Co, в - Sn) при 1550 (а, б) и 1500°С (в)

ния активности олова и железа на поверхности занижены по сравнению с их объемными значениями (рис. 2), что приводит к существенному изменению величины энергий Гиббса образования раствора на поверхности по сравнению с энергиями Гиббса образования раствора в объеме (рис. 3, а). По абсолютному значению  $\Delta G_{\omega}$  в минимуме (при  $x_{\omega, Sn}=0,3$ ) вдвое превышает  $\Delta G$ . Отличается и ход концентрационной зависимости избыточной энергии Гиббса образования раствора в объеме от соответствующей зависимости на поверхности. Для кривой  $\Delta G_{\omega}^{изб} = f(x_{\omega, Sn})$  характерны знакопеременные величины, в то время, как кривая  $\Delta G^{изб} = f(x_{Sn})$  целиком лежит в области положительных значений. Для системы кобальт - олово условие устойчивости поверхности соблюдается при  $n=5$  (рис. 1), для расплавов этой системы приемлема полислоиная модель поверхности. В отличие от системы железо - олово аномалии на изотермах  $x_{\omega, Sn}=f(x_{Sn})$  приходится на область составов  $x_{Sn}=0,2 \div 0,3$ .

Изотерма активности олова и кобальта на поверхности проходит несколько ниже изотермы активности соответственно олова и кобальта в объеме (рис. 2). Для активности олова на поверхности сохраняется знакопеременный характер. Энергии Гиббса образования раствора на поверхности и их избыточные величины по абсолютному значению превышают соответствующие значения в объеме раствора (рис. 3, б).

К поверхности расплавов системы никель - олово может быть применена монослоиная модель (рис. 1). Активность никеля на поверхности при содержании в ней олова от 0 до 0,3 ат. доли меньше активности никеля в объеме, в остальной области концентраций  $a_{\omega, Ni} > a_{Ni}$ . Активность олова на поверхности в широкой концентрационной области значительно ниже активности олова в объеме (рис. 2). Энергии Гиббса образования раствора на поверхности и их избыточные величины по абсолютному значению превышают соответствующие значения в объеме (рис. 3, в).

Учитывая, что избыточная энергия Гиббса образования раствора является мерой отклонения системы от идеальности, на основании приведенных данных можно сделать следующие выводы: в системе железо - олово раствор на поверхности более «идеален» по сравнению с раствором в объеме, для систем кобальт - олово и никель - олово раствор на поверхности сильнее отклоняется от идеальности в отрицательную сторону по сравнению с раствором в объеме.



## Список литературы

1. Русанов А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 с.
2. Жуховицкий А. А. // Журн. физ. химии. 1944. Т. 18. № 5/6. С. 214.
3. Hoar T. P., Melford D. A. // Trans. Farad. Soc. 1953. V. 53. № 3. P. 315.
4. Ниженко В. И., Флока Л. И. // Изв. АН СССР. Металлы. 1973. № 4. С. 73.
5. Еременко В. Н., Найдич Ю. В., Василиу М. И. // Поверхностные явления в расплавах и процессах порошковой металлургии. Киев: Изд-во АН УССР, 1963. С. 119.
6. Еременко В. Н., Ниженко В. И. // Укр. хим. журн. 1964. Т. 30. № 2. С. 125.
7. Ниженко В. И., Смирнов Ю. И. // Тез. III Всесоюз. конф. по строению и свойствам металлических расплавов (Свердловск 22–23 сент. 1978). Свердловск: Институт металлургии УНЦ АН СССР, 1978. С. 504.
8. Onilion M., Olette M. // Rev. int. hautes temp. refract. 1969. Т. 6. № 4. С. 245.
9. Еременко В. Н., Лукашенко Г. М., Притула В. Л. // Изв. АН СССР. Металлы. 1971. № 3. С. 82.
10. Еременко В. Н., Лукашенко Г. М., Притула В. Л. // Укр. хим. журн. 1973. Т. 39. № 3. С. 227.

Академия наук УССР  
Институт проблем материаловедения  
им. И. Н. Францевича  
Киев

Поступила в редакцию  
5.VI.1990

УДК 541.183

© 1991 г.

*Семеновская Т. Д., Шенетюк Л. В., Калинин А. И.*

### ВЛИЯНИЕ РАВНОВЕСНЫХ ФАКТОРОВ НА КИНЕТИКУ ОБМЕНА ИОНОВ В СИСТЕМАХ $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{H}^+$ — СЛАБОДИССОЦИИРУЮЩИЙ ИОНИТ

Исследована кинетика сорбции и десорбции меди и никеля на иминодиацетатном ионите АНКБ-35 в широком диапазоне концентраций металла и ионов водорода. В рамках ранее развитой теоретической модели кинетики ионного обмена показано, что равновесные факторы (форма изотермы сорбции) оказывают существенное влияние на скорость массообмена. Приведены предположения относительно механизма массопереноса ионов меди и никеля в исследованных системах.

Вопрос о влиянии избирательности на скорость обмена ионов в слабодиссоциирующих и комплексобразующих ионитах неоднократно обсуждался авторами настоящей статьи [1–5]. Особенностью таких систем является присутствие в ассоциированном зерне ионита неэквивалентно поглощенного электролита. Вследствие этого распределение ионов по зерну в процессе обмена зависит от состояния равновесия между свободными ионами в фазе раствора, включенного в зерно, и ионами, связанными с фиксированными группами ионита. Таким образом, равновесные факторы наряду с кинетическими оказываются существенными при формировании взаимодействия диффузионных потоков в зерне ионита.

Кинетические измерения проводили в тонком слое иминодиацетатного ионита АНКБ-35 пористой структуры. Навеска ионита — 0,03 г, размер зерен ионита (в набухом состоянии) — 0,07–0,1 см. Для измерения скорости сорбции меди или никеля использовали серноокислые соли соответствующих металлов, скорость десорбции меди и никеля определяли при пропускании раствора серной кислоты. Через ячейку (площадь сечения  $\sim 1 \text{ см}^2$ ) с принудительной циркуляцией пропускали растворы со скоростью  $\sim 200 \text{ см}^3/\text{мин}$ . Степень превращения ионита при заданном времени контакта определяли по результатам анализа ионного состава ионита в ячейке. Анализ металла в растворе проводили методом комплексометрического титрования [6]. При исследовании кинетики сорбции меди и никеля на  $\text{H}^+$ - или  $\text{Na}^+$ -формах ионита одну и ту же навеску ионита использовали в серии сорбционно-десорбционных циклов. При измерении скорости десорбции металлов кислотой в ячейку для каждого опыта загружали новую навеску ионита в  $\text{Cu}^+$ - или  $\text{Ni}^+$ -формах. Условия эксперимента стремились максимально приблизить к условиям «непрерывно обновляющегося раствора». С этой целью использовали большие объемы циркулирующего раствора, благодаря чему концентрация десорбируемого иона в растворе не превышала  $10^{-4} \text{ мг-экв/л}$ .

Концентрационные константы ионного обмена  $c$ ,  $c_H$ ,  $a_{Me}$ , мг-экв/г;  $K_H^{Me}$ , г/л; в системах  $Cu^{2+} - RH$  и  $Ni^{2+} - RH$  на ионите АНКБ-35

$c \cdot 10^2$	$c_H \cdot 10^2$	$a_{Me}$	$K_H^{Me}$	$c \cdot 10^2$	$c_H \cdot 10^2$	$a_{Me}$	$K_H^{Me}$
I				III			
0,13	0,87	1,30	0,16	8,0	12,0	1,00	0,2
0,29	0,71	2,20	0,24	12,0	8,0	1,15	0,14
0,47	0,53	2,47	0,23	16,0	4,0	2,20	0,19
0,66	0,34	2,61	0,17				
II				IV			
				2,4	0,90	0,78	0,017
0,96	4,0	0,81	0,17	2,8	0,52	1,44	0,019
1,9	3,1	1,50	0,18	2,9	0,40	1,87	0,020

Условия:  $c_0=0,01$  (I), 0,05 (II), 0,2 (III), 0,033 н (IV);  $a_0=3,0$  (I, II, III), 3,4 мг-экв/г (IV).

Равновесные параметры обмена ионов в системах медь – водород и никель – водород измеряли в статических условиях. Навеску иминодиатного ионита в Н-форме приводили в равновесие с раствором смеси сернокислой соли соответствующего металла и серной кислоты при различных соотношениях сернокислой соли и серной кислоты. Концентрации соли и серной кислоты в растворе подбирали таким образом, чтобы  $c_0$  оставалась постоянной величиной ( $c_0=c_{MeSO_4}+c_{H_2SO_4}$ ). Отношение навески ионита к объему раствора составляло 1/2000. Количество металла, поглощенного ионитом ( $a_{Me}$ ), определяли по разности между исходной и равновесной концентрациями металла в растворе. Экспериментальные данные, полученные для различных значений  $c_0$ , представлены в таблице ( $a_0$  – обменная емкость ионита АНКБ-35).

Кинетические кривые обмена ионов в случае прямого  $RH-Me^{2+}$  и обратного  $RMe-H^+$  обмена приведены на рис. 1, 2. Во всех системах скорость обмена зависит от концентрации внешнего раствора. Эта зависимость проявляется по-разному при обмене с участием ионов никеля или меди. Скорость сорбции никеля много меньше скорости десорбции никеля, а скорость сорбции и десорбции меди близки во всем исследованном диапазоне концентраций. При концентрации 0,1 н. кинетические кривые сорбции и десорбции меди различаются только по форме и пересекаются в точке  $F=0,5$ . В обобщенном виде эти зависимости представлены на рис. 3, где в качестве показателя скорости использована величина, обратная времени полупревращения,  $1/t_{0,5}$ , мин<sup>-1</sup>.

Для сравнения на рис. 3 показаны также экспериментальные данные по кинетике сорбции ионов  $Me^{2+}$  на ионите в Na-форме, которые в обоих случаях образуют прямую линию (кривые 2, 3). В то же время кинетика сорбции меди и никеля на Н-форме ионита характеризуется выпуклой от оси концентраций зависимостью (кривые 5, 6, рис. 3), а концентрационные кривые кинетики десорбции ионов меди и никеля имеют обратную кривизну (кривые 1, 4, рис. 3).

Таким образом, при сравнении систем с участием меди и никеля обнаруживаются одинаковые тенденции в изменении скорости массообмена. На основании результатов теоретических и экспериментальных исследований [2] можно предположить, что общий характер изменения скорости в данных системах обусловлен зависимостью параметров изотермы обмена от концентрации. В таблице приведены рассчитанные из экспериментальных данных по уравнению (1) величины коэффициентов равновесия

$$K_H^{Me} = a_{Me}c_H / a_Hc_{Me}, \quad (1)$$

где  $a_{Me}$ ,  $a_H$ ,  $c_{Me}$ ,  $c_H$  – концентрации противоионов в ионите и растворе соответственно. Значения  $K_H^{Me}$  были получены при различных общих концентрациях противоионов в растворе,  $c_0$ , и различных соотношениях  $c_{Me}/c_H$  в растворе. На примере обмена ионов  $Me^{2+}$ ,  $H^+$  видно, что коэффициенты равновесия в области концентраций 0,01–0,2 н. можно считать постоянными, что позволяет использовать их при построении изотерм обмена для любого значения  $c_0$  в близком к исследованному диапазоне концентраций. Изотермы сорбции меди и никеля для концентраций, при которых проводились кинетические измерения, представлены на рис. 4.

Сопоставление изменений скорости и изотерм обмена, связанных с изменением концентрации раствора, показывает, что между ними существует очевидная связь.

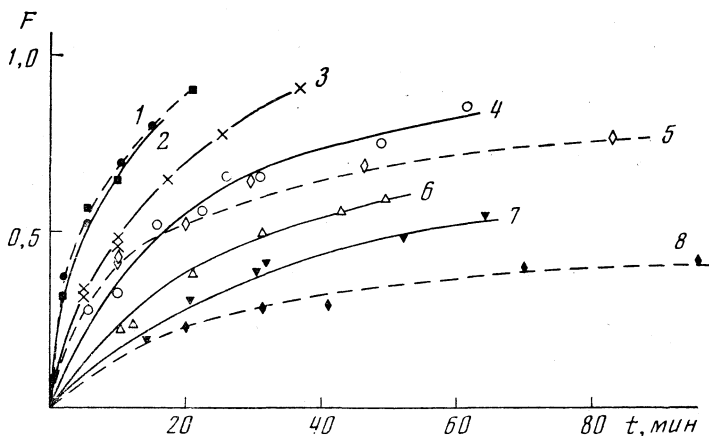


Рис. 1. Кинетические кривые обмена ионов при  $c_0=0,3$  (1), 0,5 (2), 0,2 (3), 0,1 (4, 5), 0,032 (6), 0,016 (7), 0,02 н. (8) в системах  $RH - Cu^{2+}$  (2, 3, 4, 6, 7),  $RCu - H^+$  (1, 5, 8)

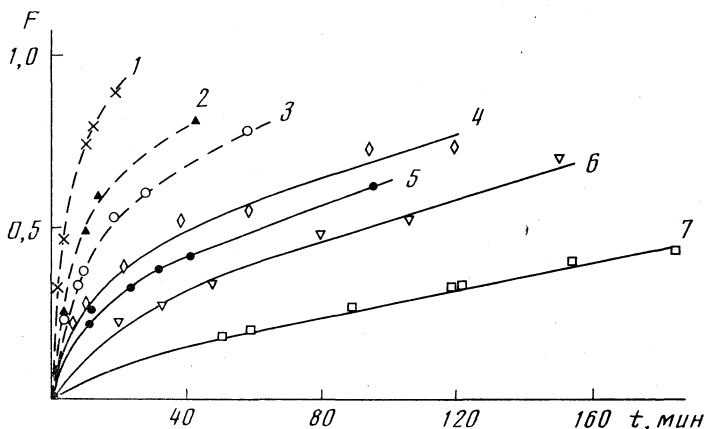


Рис. 2. Кинетические кривые обмена ионов при  $c_0=0,08$  (1), 0,04 (2), 0,02 (3), 0,3 (4), 0,1 (5), 0,016 (6), 0,0007 н. (7) в системах  $RH - Ni^{2+}$  (4, 5, 6, 7) и  $RNi - H^+$  (1, 2, 3)

При одной и той же концентрации скорость обмена тем выше, чем более избирателен ионит к входящему иону. Уменьшение же избирательности к входящему иону ведет к замедлению процесса массообмена вследствие размывания концентрационного профиля в зерне ионита [4, 5]. Поскольку изменение избирательности происходит в соответствии с изменением концентрации, то на скорость массообмена одновременно оказывают влияние оба эти фактора. При прямом обмене  $RH - Me^{2+}$  действие этих факторов является взаимоисключающим, так как избирательность ионита к  $Me^{2+}$  падает с увеличением концентраций (кривые 5, 6, рис. 3). При обратном обмене  $RMe - H^+$  избирательность ионита к входящему иону  $H^+$  увеличивается с ростом концентрации, что интенсифицирует концентрационную зависимость скорости массообмена (кривые 1, 4, рис. 3).

Как было отмечено, скорости прямого и обратного обмена ионов никеля и водорода различаются значительно сильнее, чем в случае обмена ионов медь - водород, что также можно отнести к влиянию формы изотермы сорбции. Кинетические кривые  $RH - Ni^{2+}$  ( $c_0=0,016 \div 0,3$  н.) относятся к области сильно вогнутых изотерм (кривые 6, 7, 8, рис. 4), а кинетические кривые  $RNi - H^+$  к области сильно выпуклых изотерм.

Изотермы обмена ионов медь - водород характеризуют сравнительно невысокое относительное сродство ионита к ионам меди или водорода (кривые 1, 4, 5, рис. 4)

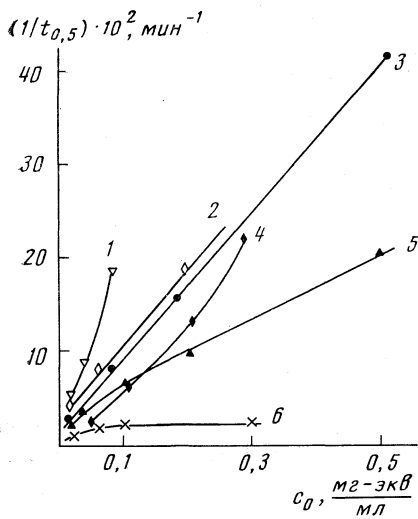


Рис. 3

Рис. 3. Зависимости скорости обмена ионов от концентрации раствора ( $c_0$ ) в системах  $\text{RNi} - \text{H}^+$  (1),  $\text{RNa} - \text{Ni}^{2+}$  (2),  $\text{RNa} - \text{Cu}^{2+}$  (3),  $\text{RCu} - \text{H}^+$  (4),  $\text{RH} - \text{Cu}^{2+}$  (5),  $\text{RH} - \text{Ni}^{2+}$  (6)

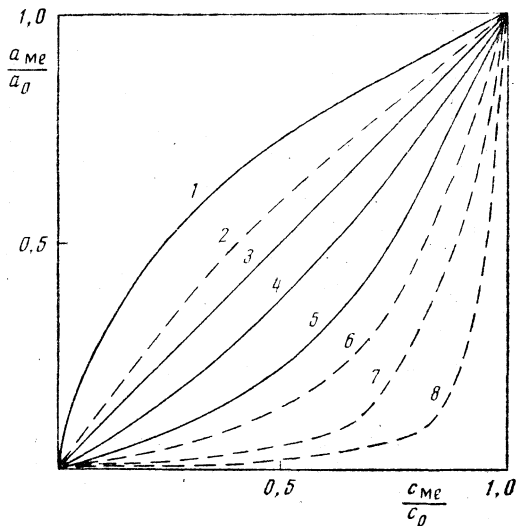


Рис. 4

Рис. 4. Изотермы сорбции при концентрациях растворов  $c_0=0,02$  (1), 0,0007 (2), 0,1 (3), 0,2 (4), 0,5 (5), 0,016 (6), 0,05 (7), 0,3 н. (8) меди (1, 3, 4, 5) и никеля (2, 6, 7, 8) на ионите АНКВ-35

в исследованной области концентраций. В соответствии с этим скорости прямого и обратного обмена ионов медь – водород при одинаковой концентрации раствора довольно близки, а в случае линейной изотермы при  $c_0=0,1$  н. (кривая 3, рис. 4) кинетические кривые различаются только по форме за счет обращения отношения коэффициентов диффузии входящего и выходящего ионов. Такой эффект был описан и подтвержден результатами численного анализа для обмена ионов серебро – водород в винилпиридинкарбоксильном ионите [7].

При сорбции  $\text{Me}^{2+}$  на Na-форме ионита АНКВ-35 избирательность к  $\text{Me}^{2+}$  остается весьма высокой во всем диапазоне концентраций, так как в результате обмена ионит переходит из диссоциированной в ассоциированную форму. В этом случае скорость массообмена зависит только от концентрации, и эта зависимость выражается прямой линией (кривые 2, 3, рис. 3). Незначительная разница в скорости процессов  $\text{RNa} - \text{Ni}^{2+}$  и  $\text{RNa} - \text{Cu}^{2+}$  обусловлена неодинаковой подвижностью ионов никеля и меди.

Как правило, обсуждение кинетических зависимостей предваряет определение преобладающего кинетического механизма. Отсутствие такого определения не случайно. Особенность рассматриваемых систем состоит в том, что скорость массообмена в случае внешнедиффузионной и внутридиффузионной кинетики зависит от концентрации раствора и избирательности обмена, поэтому разграничение областей реализации того или иного механизма представляется весьма сложным [8, 9]. Внутридиффузионной кинетике в описанных экспериментах благоприятствуют выпуклая изотерма сорбции, высокая концентрация и большая скорость фильтрации раствора, большой диаметр зерен ионита. Информативные данные о вкладе внутридиффузионной кинетики можно получить наблюдая распределение ионов  $\text{Me}^{2+}$  в зерне ионита. Так, на срезах зерен ионита, обработанного примерно до полупревращения растворами  $\text{CuSO}_4$  с концентрациями 0,02 и 0,001 н., видна резкая граница медь – водород, что свидетельствует в пользу внутридиффузионного механизма переноса.

Подходя к этому вопросу нетрадиционно, можно добавить, что для ассоциированных ионитов разграничение внешнего и внутреннего массопереноса является достаточно формальным, так как неэквивалентно поглощенный электролит есть часть внешнего раствора, заключенного в зерно. Этим обусловлены, по-видимому, общие закономерности, характеризующие скорость массообмена в неподвижной пленке у поверхности зерна и в растворе, заключенном в зерно ионита.

## Список литературы

1. Kalinichev A. J., Kolotinskaya E. V., Semenovskaya T. D. // Chromatogr. 1982. V. 243. P. 17.
2. Калининцев А. И., Колотинская Е. В., Семеновская Т. Д. // Теорет. основы хим. технологии. 1983. Т. 17. № 3. С. 313.
3. Kolotinskaya E. V., Kalinichev A. J., Semenovskaya T. D. // J. Chromatogr. 1981. V. 212. P. 133.
4. Семеновская Т. Д., Авгуль В. Т. // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 5. С. 1206.
5. Калининцев А. И., Семеновская Т. Д., Колотинская Е. В. // Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж: Изд. ВГУ, 1989. № 20. С. 4–16.
6. Комплексометрия. Теоретические основы и практическое применение. М.: ГНТИХЛ, 1958. 246 с.
7. Калининцев А. И., Колотинская Т. Д., Семеновская Т. Д. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. С. 2811.
8. Kalinichev A. J., Kolotinskaya E. V., Semenovskaya T. D. // Reactive Polymers. 1988. V. 7. P. 123.
9. Petruzelli D., Helfferich F., Liberti L. et al. // Ibid. 1988. V. 7. № 1. P. 1.

Академия наук СССР  
Институт физической химии  
Москва

Поступила в редакцию  
7.VIII.1990

УДК 535.379

© 1991 г.

Цаплев Ю. Б.

### ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В КИСЛОЙ СРЕДЕ

Исследована хемилюминесцентная система субстрат – перманганат – кислота. Показано, что система не специфична к субстрату и высокоспецифична к окислителю – перманганату. Предложена схема механизма хемилюминесценции, ключевая стадия которой состоит в возбуждении  $Mn^{2+}$  в ходе восстановления  $Mn(III)$ .

В работах [1, 2] описана хемилюминесценция, возникающая при окислении морфина перманганатом в кислой среде ( $pH < 3$ ). Ранее хемилюминесценция растворов органических соединений наблюдалась только в щелочных и нейтральных условиях, т. е. при крайне низкой концентрации протонов [3, 4]. С другой стороны, кислая реакция среды необходима для наблюдения хемилюминесценции (ХЛ) неорганических веществ [5–7].

Различие во влиянии среды на ХЛ органических и неорганических соединений возникает, по-видимому, вследствие различия их окислительно-восстановительных реакций, а также из-за различной природы эмиттеров света. В одних случаях в ходе химических реакций происходит возбуждение молекул органического флуорофора, а в других случаях имеет место возбуждение ионов металла. Природа эмиттера излучения, возникающего при окислении морфина перманганатом, неизвестна.

С целью изучения механизма ХЛ в кислой среде нами была воспроизведена с небольшими изменениями методика обнаружения морфина, описанная в [2], и проведен поиск веществ, проявляющих ХЛ-активность. Оптическое излучение детектировали фотоприемным устройством на основе ФЭУ-101 в режиме счета фотонов со временем счета 0,1 с и индикацией текущего максимального значения величины счета. Для регистрации кинетики излучения использовали цифроаналоговый преобразователь с частотой преобразования 32 Гц и самописец.

Протоочная реакционная ячейка (РЯ) объемом 300 мкл была расположена в непосредственной близости от фотокатода ФЭУ и обеспечивала эффективное смешивание потоков аналита и реагента. Объем пробы, вводимой в РЯ, составлял 50 мкл, время ввода пробы менее 1 с. Поток реагента непрерывно пропускали через РЯ с объемной скоростью 2 мл/мин. В качестве реагентов использовали водные растворы  $KMnO_4$  и  $H_3PO_4$  концентрацией  $3,5 \cdot 10^{-4}$  и 0,35 М соответственно. Далее эти условия будем называть стандартными.

На рис. 1 показана кинетика выхода света в процессе окисления морфина. Видно, что излучение света имеет характер вспышки. Следует отметить, что выбранная длительность времени счета фотоприемного устройства – 0,1 с позволяет верно измерять максимальную интенсивность ХЛ-излучения.

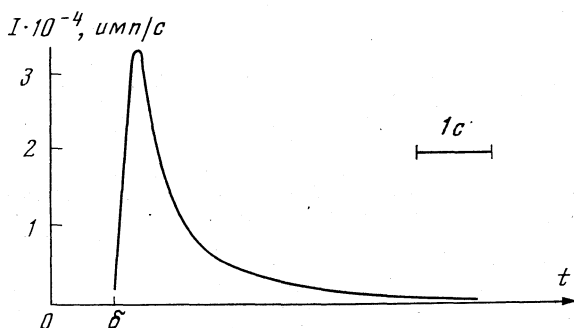


Рис. 1. Кинетика выхода света в процессе окисления морфина (содержание морфина в пробе  $2 \cdot 10^{-7}$  г, реагент:  $\text{KMnO}_4 - 3,5 \cdot 10^{-4}$  М,  $\text{H}_3\text{PO}_4 - 0,35$  М). Интервал  $\delta$  соответствует мертвому времени прибора, возникающему из-за прохождения пробы по коммуникационным путям

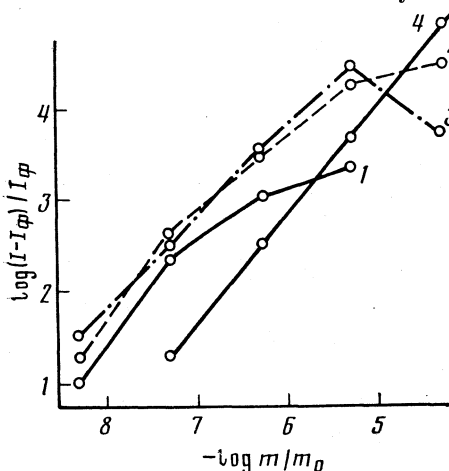


Рис. 2

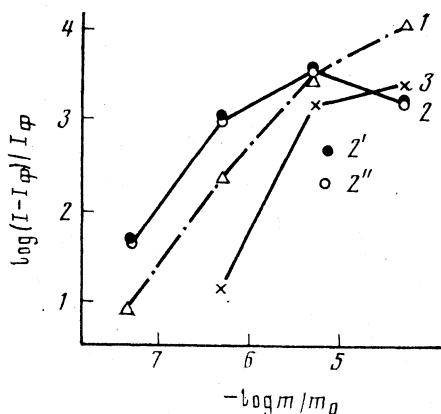


Рис. 3

Рис. 2. Зависимости максимальной интенсивности хемилюминесценции от количества морфина в пробе при концентрации  $\text{KMnO}_4$  в реагенте: 1 -  $3,5 \cdot 10^{-6}$ , 2 -  $3,5 \cdot 10^{-5}$ , 3 -  $3,5 \cdot 10^{-4}$ , 4 -  $3,4 \cdot 10^{-3}$  М; концентрация  $\text{H}_3\text{PO}_4$  в реагенте 0,35 М,  $m_0 = 1$  г

Рис. 3. Зависимости максимальной интенсивности хемилюминесценции от содержания в пробе аскорбиновой кислоты (1), гидрохинона (2'), *n*-фенилендиамина (2'') и метола (3). Условия - стандартные

На рис. 2 представлены данные о зависимости максимальной интенсивности ХЛ-излучения от количества морфина в пробе при нескольких значениях концентрации перманганата в потоке реагента. Увеличение концентрации перманганата от  $3,5 \cdot 10^{-6}$  до  $3,5 \cdot 10^{-4}$  М сопровождается увеличением интенсивности излучения, дальнейшее увеличение концентрации перманганата приводит к уменьшению интенсивности излучения. Порог обнаружения морфина при концентрации перманганата  $3,5 \cdot 10^{-4}$  М составляет  $10^{-8}$  г вещества в пробе, что соответствует результатам работы [2] в аналогичных условиях.

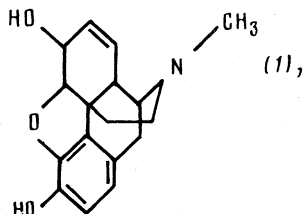
Тестированию на наличие ХЛ-активности в системе субстрат - перманганат - кислота было подвергнуто более ста различных химических веществ. Хемилюминесцентная активность в системе наблюдалась при использовании в качестве субстрата веществ, являющихся двухэлектронными восстановителями, в том числе и неорганических веществ: сульфита и дитионита натрия.

Наибольшая ХЛ-активность отмечена при использовании аскорбиновой кислоты, *n*-фенилендиамина, гидрохинона, фенолов. Ниже представлены данные об относительной интенсивности ( $I_{\text{отн}}$ ) хемилюминесценции в системе субстрат - перманга-

нат – ортофосфорная кислота в стандартных условиях (1 – морфин, 2 – гидрохинон, 3 – *n*-Фенилендиамин, 4 – аскорбиновая кислота, 5 – метол, 6 – флороглюцин, 7 – тимол, 8 – рутин (R=H) и кверцетин (R=Cl-Pha), 9 – тирозин):

Субстрат	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$I_{отн}$	1	0,1	0,1	0,11	0,04	0,08	0,004	0,004	0,0001

Для веществ 1–4 наблюдается красный цвет свечения, который воспринимается визуально в затемненном помещении при содержании субстрата в пробе  $10^{-4}$  г и концентрации перманганата в потоке реагента  $10^{-3}$  М. Структурные формулы исследованных субстратов приведены ниже:



Фильтрация излучения полосовым фильтром (СЗС-22) с полосой пропускания на уровне 10% 355–580 нм, а также отрезающими фильтрами с коротковолновой границей пропускания по уровню 10% 545 нм (фильтр ОС-12) и 625 нм (фильтр КС-13) показала, что через эти фильтры проходит соответственно 0,005; 0,88 и 0,62 часть излучения, это подтверждает наблюдения о красном цвете излучения.

На рис. 3 представлены концентрационные зависимости интенсивности излучения для аскорбиновой кислоты, *n*-фенилендиамина, гидрохинона и метола. Особенностью концентрационной зависимости для *n*-фенилендиамина и гидрохинона является уменьшение интенсивности излучения при высокой концентрации субстрата и их совпадение во всем диапазоне изменения концентраций.

С целью изучения влияний на интенсивность излучения конечного продукта восстановления перманганата, а именно  $Mn^{2+}$ , в реагент вводили избыток (по отношению к перманганату) этанола и наблюдали изменение активности реагента. На рис. 4 представлена зависимость интенсивности хемилюминесценции в системе морфин – перманганат – кислота от времени после введения в раствор перманганата избытка этанола. Из рисунка видно, что через 25 мин после добавления этанола в реагент интенсивность излучения, возникающего в системе, увеличивается в 6 раз, а через 60 мин падает (перманганат восстанавливается этанолом, раствор реагента обесцвечивается). Однако если теперь в реагент добавить перманганат в количестве, достаточном для создания исходной концентрации, то активность реагента – сразу максимальна. Этот эффект нельзя объяснить прохождением через оптимум концентрации перманганата в ходе его восстановления этанолом, поскольку начальная концентрация перманганата выбрана оптимальной. Таким образом, интенсивность хемилюминесценции в системе субстрат – перманганат – кислота зависит от концентрации ионов  $Mn^{2+}$ .

Из представленных данных следует, что хемилюминесценция, возникающая при окислении субстрата перманганатом в кислой среде, не является субстратно-специфичной и возникает при использовании в качестве субстрата различных восстановителей. По этой причине вызывает сомнение предположение о том, что эмиттером света в системе является какой-либо продукт окисления субстрата. У аскорбиновой кислоты флуорофорные продукты окисления отсутствуют (так же как у сульфита или дитионита), тем не менее и морфин, и аскорбиновая кислота, и гидрохинон, и *n*-фенилендиамин обуславливают возникновение оптического излучения одинакового цвета и близкой интенсивности.

С другой стороны, попытка заменить перманганат в хемилюминесцентной системе на другие, не менее сильные, окислители: гипохлорит, пероксид водорода, персульфат или периодат сопровождается исчезновением хемилюминесценции, т. е. по отношению к окислителю имеется высокая специфичность.

По-видимому, эмиттером света в системе является один из продуктов восстановления перманганата субстратом. Стабильным продуктом восстановления  $Mn(VII)$  в кислой среде является ион  $Mn^{2+}$ . Известно, что максимум флуоресценции ионов  $Mn^{2+}$  в кислой среде расположен в красной области спектра ( $\lambda_{max}=646$  нм) [2]. Данные работы [8] по значительному снижению интенсивности хемилюминесценции под влиянием фторида натрия – комплексообразователя избирательно блоки-

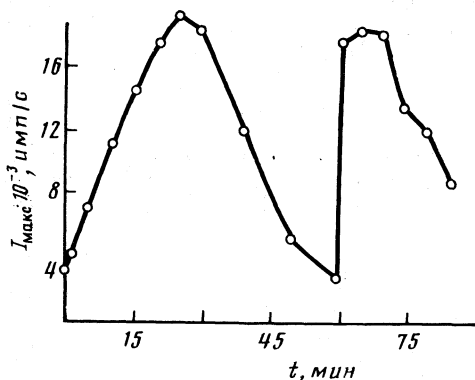
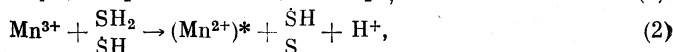
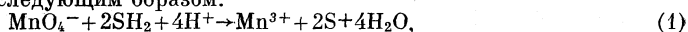


Рис. 4. Изменение активности реагента при добавлении этанола в начальный момент времени. По оси ординат — максимальная интенсивность хемилюминесценции. В момент времени  $t=60$  мин в реагент добавлен перманганат до начальной концентрации

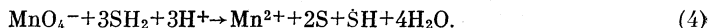
рующего ионы  $Mn^{3+}$ , указывают на то, что предшественником возбужденного  $Mn(II)$  в системе служат ионы  $Mn^{3+}$ .

Таким образом, на основании имеющихся данных последовательность реакций, приводящих к хемилюминесценции в системе субстрат — перманганат — кислота, может быть представлена следующим образом:



где символами  $SH_2$ ,  $SH$ ,  $S$  обозначены субстрат и продукты его окисления.

Следует учесть, что наряду с реакцией (1) происходит также восстановление  $Mn(VII)$  до  $Mn(II)$ , минуя  $Mn(III)$ . Этот путь восстановления перманганата представлен уравнением



Он является конкурентным для хемилюминесцентного пути, поэтому при достаточно большой концентрации субстрата хемилюминесценция угнетается. И наоборот, при торможении реакции (4), например, при введении в систему ионов  $Mn^{2+}$  хемилюминесценция усиливается.

В заключение обратимся к вопросу, далекому, на первый взгляд, от рассматриваемой природы хемилюминесценции, а именно к вопросу о медленной индукции флуоресценции зеленых растений. Считается, что эмиттером света в этом случае являются молекулы хлорофилла [9]. Однако различные схемы механизма светового разложения воды фотосистемой II предполагают циклическое превращение  $Mn^{2+}$  в  $Mn^{3+}$  и обратно [10], но тогда должен реализовываться механизм хемилюминесценции ионов марганца, рассмотренный выше. Поэтому мы предполагаем, что медленная индукция флуоресценции зеленых листьев растений (имеющая максимум в красной области) является не флуоресценцией, а хемилюминесценцией ионов марганца, находящихся в активном центре фотосистемы II и подвергающихся восстановлению и окислению при ее функционировании.

#### Список литературы

- Abbott R. W., Townshend A. // Anal. Proc. 1986. V. 23. P. 25.
- Abbott R. W., Townshend A., Gill R. // Analyst. 1986. V. 111. P. 635.
- Kricka L. J., Thorpe G. H. G. // Ibid. 1983. V. 108. P. 1274.
- Schuster G. B., Dixon B., Koo J.-Y. et al. // Photochem. Photobiology. 1979. V. 30. P. 17.
- Казаков В. П. Хемилюминесценция уранила, лантаноидов и d-элементов. М.: Наука. 1980.
- Шляпникох В. Я., Карпухин О. Н., Постников Л. М. и др. Хемилюминесцентные методы исследования медленных химических процессов. М.: Наука, 1966.
- Kenney F., Kurtz R. B. // Anal. Chem. 1950. V. 22. P. 693.
- Лебедева В. С., Цибанова И. В. // Журн. физ. химии. 1977. Т. 51. С. 1392.
- Чатордаи К., Кукушкин А. К. // Биофизика. 1973. Т. 18. С. 562.
- Мецлер Д. Биохимия. Т. 3. М.: Мир, 1980.

Поступила в редакцию  
8.X.1990



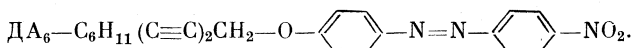
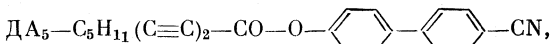
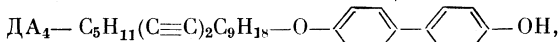
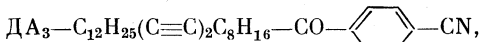
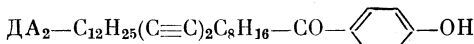
Холманский А. С., Голотило Н. В., Румянцев Б. М.,  
Будилова И. Ю., Дюмаев К. М.

## ПОВЕРХНОСТНАЯ АКТИВНОСТЬ ДИАЦЕТИЛЕНОВ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПЛЕНКИ ЛЕНГМЮРА — БЛОДЖЕТТ КАДМИЕВОЙ СОЛИ НОНАКОЗАДИИН-10,12-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Для ряда диацетиленов различной структуры исследована поверхностная активность. Установлено, что устойчивые монослои на поверхности воды образуют диацетилены, у которых энергия взаимодействия функциональных групп с водой больше, чем в объеме поверхностно-активных веществ (ПАВ). На примере кадмиевой соли одного из диацетиленов исследованы зависимости темнового и фототока в планарной ячейке от величин напряженности электрического и магнитного полей, числа монослоев и от спектрального состава иницирующего света.

Среди органических полупроводников диацетилены являются одними из самых перспективных [1]. Спектр их свойств можно существенно расширить, используя поверхностно-активные диацетилены, позволяющие конструировать молекулярные системы с заданной структурой с помощью ленгмюровской технологии и фотолитографии [2, 3]. Такие системы могут эффективно использоваться в оптоэлектронике [4] и в преобразователях солнечной энергии в электрическую [4].

В данной работе исследованы поверхностно-активные свойства ряда синтезированных нами диацетиленов (ДА) и электропроводность ленгмюровской пленки кадмиевой соли нонакозадиин-10,12-карбоновой кислоты (СДА<sub>1</sub>). Изучены следующие ДА:



Использовали ленгмюровскую установку фирмы «Jouze — Loebl» и деионизованную миллироровскую воду (18 МОм/см). Методика и условия получения монослоев на поверхности воды и на кварцевой планарной ячейке с алюминиевыми электродами аналогичны [2]. Электропроводность — фото- и темновую проводимость СДА<sub>1</sub> измеряли аналогично [5], расстояние между электродами равнялось ~500 мкм. Облучали лампой ДРК-120.

Изотермы сжатия — зависимости давления ( $p$ ) от площади ( $A$ ), приходящейся на одну молекулу, для ДА и стеариновой кислоты представлены на рис. 1. Для ДА<sub>1</sub> и стеариновой кислоты в качестве субфазы использовали раствор  $\text{CdCl}_2$  ( $10^{-3}$  М), а для остальных ДА — чистую воду. Устойчивые монослои на воде образуют ДА<sub>1</sub>, ДА<sub>2</sub> и ДА<sub>4</sub>. Для них из изотерм определили площадь ( $A_0$ ), приходящуюся на одну молекулу при их упаковке в монослое, близкой к упаковке молекул в монокристалле в соответствующей его проекции. Значения  $A_0$  и свободные энергии взаимодействия функциональных групп, входящих в ДА, в объеме поверхностно-активных веществ (ПАВ) ( $E_1$ ) и с водой ( $E_2$ ) приведены в таблице (величины взяты из [6]). Значения  $A_0$  для кадмиевых солей стеариновой кислоты ( $0,19 \text{ nm}^2$ ) и ДА<sub>1</sub> хорошо согласуются с площадью поперечного сечения хвоста жирных кислот, определенной с помощью рентгеноструктурного анализа и равной  $0,185 \text{ nm}^2$  [7]. В случае же ДА<sub>2</sub> и ДА<sub>4</sub> величина  $A_0$  определяется площадью, которую имеет полярная головка ПАВ при вертикальном положении молекулы. В согласии с этим теоретическая оценка ее сечения (с шириной, равной ван-дер-ваальсову размеру бензольного коль-

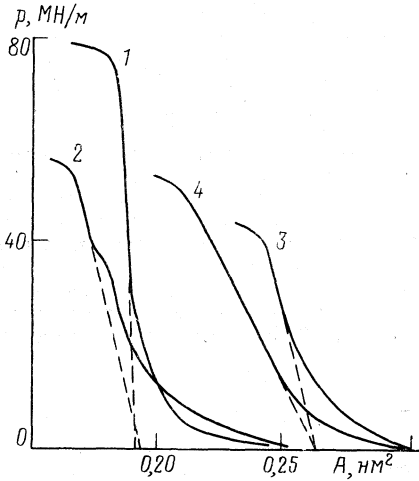


Рис. 1

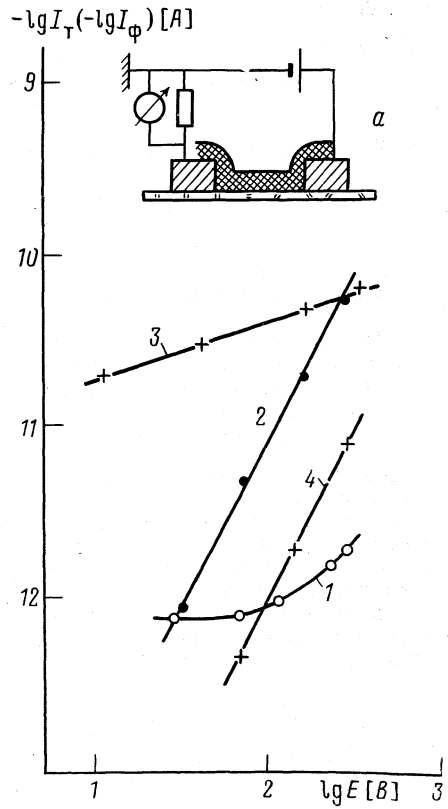


Рис. 3

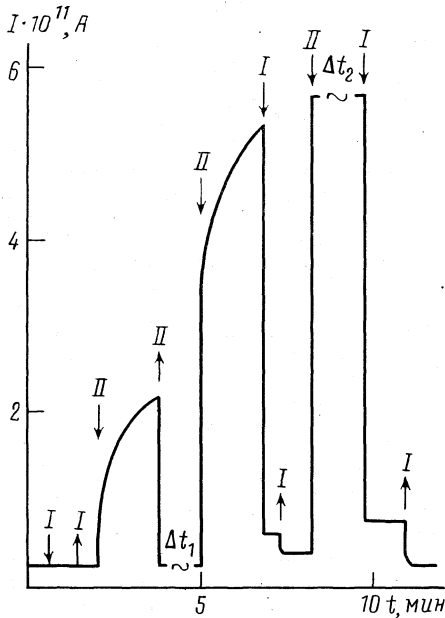


Рис. 2

Рис. 1. Изотермы давление – площадь для стеариновой кислоты (1), ДА<sub>1</sub> (2), ДА<sub>2</sub> (3), ДА<sub>4</sub> (4). Субфаза: CdCl<sub>2</sub> концентрации 10<sup>-3</sup> М (1, 2) и чистая вода (3, 4)

Рис. 2. Вольт-амперные характеристики лэнгмюровской пленки СДА<sub>1</sub>, 20 монослоев в планарной ячейке (а): I – темновой ток до облучения образца, 2 – темновой ток облученного образца до фотостационарного состояния, 3 – фототок облученного образца под действием полного света лампы ДРК-120, 4 – фототок облученного образца под действием видимого света лампы ДРК-120 (λ ≥ 400 нм)

Рис. 3. Кинетика изменения фототока лэнгмюровской пленки СДА<sub>1</sub>, 20 монослоев (в атмосфере аргона), облучение светом лампы ДРК-120: I – видимый свет с λ ≥ 400 нм (фильтр ЖС-10), II – полный свет лампы, ультрафиолетовый+видимый; Δt<sub>1</sub>=35 мин, Δt<sub>2</sub>=10 мин; стрелками отмечено включение и выключение света

## Характеристики поверхностно-активных диациленов

Соединение	Функциональная группа	$E_1$	$E_2$	$A_0$ , нм <sup>2</sup>
		кДж/моль		
ДА <sub>1</sub>	-COOH	37,2	40,5	0,193±0,003
ДА <sub>2</sub> , ДА <sub>4</sub>	-OH	15,6	21,4	0,256±0,003
ДА <sub>3</sub> , ДА <sub>5</sub>	-CN	16,7	14,5	—
ДА <sub>6</sub>	-NO <sub>2</sub>	16,7	14,5	—

ца и толщиной, равной диаметру жирного хвоста) дала величину 0,26 нм<sup>2</sup>, совпадающую с экспериментальными значениями  $A_0$  для этих ДА (см. таблицу).

Для того чтобы понять, почему ДА<sub>3</sub>, ДА<sub>5</sub> и ДА<sub>6</sub> не образуют устойчивых монослоев на воде, мы проанализировали величины  $E_1$  и  $E_2$  (см. таблицу). Анализ показал, что устойчивые монослои образуются в тех случаях, когда, во-первых, для функциональной группы полярной головки выполняется неравенство  $E_1 < E_2$ , а во-вторых, значения  $E_1$  и  $E_2$  функциональной группы в хвосте ПАВ меньше  $E_2$  функциональной группы в полярной головке. Данные правила выполняются для ДА<sub>1</sub>, ДА<sub>2</sub> и ДА<sub>4</sub>, поскольку величины  $E_1$  и  $E_2$  группы  $-C\equiv C-$ ,  $-CO-$ ,  $-O-$  и бензольного цикла меньше  $E_2$  групп  $-COOH$  и  $-OH$  (см. таблицу и [6]). В случае же ДА<sub>3</sub>, ДА<sub>5</sub> и ДА<sub>6</sub> величина  $E_2$  меньше  $E_1$  для  $-CN$  и  $-NO_2$  и меньше значений  $E_1$  и  $E_2$  группы  $-CO-$ , равных 15,5 кДж/моль [6]. Очевидно, указанные правила имеют общий характер и могут быть использованы для прогнозирования поверхностно-активных свойств и устойчивости монослоев других соединений.

Для исследования фото- и темновой проводимости монослоев ДА их переносили методом Ленгмюра – Блоджетт с поверхности воды на кварцевую планарную ячейку с четырьмя парами электродов (см. схему на рис. 2). Надежный перенос с образованием ленгмюровской пленки У-типа осуществлялся только для СДА<sub>1</sub>. Для ДА<sub>2</sub> и ДА<sub>4</sub> при переносе на кварц или кристаллический кремний наблюдалось образование структур только Х-типа, причем коэффициент переноса менялся от слоя к слою и был существенно меньше единицы. Кинетика нарастания фототока при облучении в атмосфере аргона в зависимости от времени облучения и спектрального состава света показана на рис. 3. Вольт-амперные характеристики для фототока и темнового тока представлены на рис. 2.

Известно [2], что при облучении УФ-светом ( $\lambda = 254$  нм), который поглощает ацетиленовая группа, происходит фотополимеризация монослоя в плоскости, параллельной подложке, и образуется полимер с сопряженными группами, поглощающими в видимой области спектра. Причем в зависимости от времени облучения меняется и структура хромофорных групп полимера: сначала образуется синяя форма ( $\lambda_{\max} = 580$  нм), а через 30 мин облучения – красная ( $\lambda_{\max} = 500$  нм). Переход из синей в красную происходит через образование промежуточной формы [8] и не только под действием света, но и при нагреве. Изменение окраски ленгмюровской пленки обусловлено сжатием или растяжением полимерных звеньев, что связано с изменением углов конъюгирующей  $\pi$ -системы [8]. Причем указанные изменения сопровождаются фазовыми переходами в кристаллической структуре жирных хвостов, являющейся в данном случае матрицей.

Кинетика нарастания фототока, представленная на рис. 3, коррелирует с кинетикой процесса фотополимеризации СДА<sub>1</sub>, при этом возникает фототок и при облучении образца видимым светом в полосе поглощения хромофорного звена полимера. Таким образом, можно заключить, что за фотопроводимость ответственен заподлимеризованный монослой. О том же свидетельствует существенное увеличение темнового тока после достижения фотостационарной концентрации красной формы полимера (см. рис. 2).

Отметим, что на промежуточных стадиях облучения образца при напряжениях  $\geq 500$  В темновой ток достигал  $10^{-8}$  А. Причем данный эффект наблюдали только на свежеприготовленном образце, хранившемся не более 10 дней после изготовления. Он может быть обусловлен, по-видимому, наличием промежуточной термодинамически нестабильной структуры полимера, предшествующей переходу из синей в красную форму. Учитывая возможность термических переходов между формами полимера и фазовых переходов в кристаллической структуре жирных хвостов [8], можно предположить, что при хранении образца в нем происходят такие структурные изменения, которые исключают образование высокопроводящей формы полимера.

После УФ-облучения, возникающая в видимой области фотопроводимость в отличие от УФ-фотопроводимости, чувствительна к внешнему магнитному полю (глубина модуляции фототока  $\Delta I_{\text{ф}}/I_{\text{ф}} = +1\%$  при  $H=1$  кЭ,  $T=293$  К), что связано с различием механизмов фотогенерации носителей тока в этих областях спектра. При УФ-облучении возможна прямая ионизация хромофорных звеньев полимера, а при облучении видимым светом генерация заряда идет через стадию образования состояний с переносом заряда, чувствительную к внешним электрическому и магнитному полям аналогично механизму фотогенерации заряда в сенсibilизированном красителем полиэпоксипропилкарбазоле [9].

Отметим, что фототок в монослоях СДА<sub>1</sub> на один-два порядка выше фототока в ленточной пленке из полиимида модифицированного антраценом, измеренного в аналогичных условиях [5]. В то же время значение темнового тока в промежуточном состоянии полимера СДА<sub>1</sub> сравнимо по порядку величины с темновым током в ленточной пленке из фталоцианина меди [5].

#### Список литературы

1. *Bannikov A. B., Zhuravleva T. S.* // J. Mol. Electronics. 1989. V. 5. № 1. P. 63.
2. *Холманский А. С., Козенков В. М., Гольдинг И. Р. и др.* // Поверхность. 1989. № 2. С. 129.
3. *Рамбиди Н. Г., Замалин В. М., Сандлер Ю. М. и др.* Молекулярная элементная база перспективных информационно-логических устройств. Сер. Электроника. М.: ВИНТИ, 1987. Т. 22. 170 с.
4. *Георгобиани А. Н., Рамбиди Н. Г., Тодуа П. А., Холманский А. С.* Туннельно-инжекционные светоизлучающие структуры на основе селенида цинка, созданные по методу Ленгмюра – Блоджет. Препринт ФИАН. М., 1988. № 97. 41 с.
5. *Холманский А. С., Румянцев Б. М., Гольдинг И. Р., Выгодский Я. С.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 6. С. 1630.
6. *Абрамзон А. А.* Поверхностно-активные вещества. Свойства и применение. Л.: Химия, 1975. 467 с.
7. *Peterson I. R., Russel G. J., Earls J. D., Girling I. R.* // Thin. Solid. Films. 1988. V. 161. P. 325.
8. *Tieke V., Lieser G.* // J. Coll. and Inter. Sci. 1982. V. 88. № 2. P. 471.
9. *Румянцев Б. М., Холманский А. С., Дюмаев К. М.* // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 2. С. 410.

Поступила в редакцию  
12.III.1990

УДК 536.539.8.04

© 1991 г.

*Лозовский А. Д., Панеш А. М., Симонов А. П.*

#### ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ИОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ КРЕМНИЯ НА СОСТОЯНИЕ СИСТЕМЫ Si(100) — H<sub>2</sub>O В ИНТЕРВАЛЕ 300—1000 К

При 300 К на предварительно облученной ионами поверхности Si(100)-2×1 исследована адсорбция паров H<sub>2</sub>O. Методом термодесорбционной масс-спектрометрии в диапазоне 300—1000 К зарегистрировано изменение состояний этой системы в зависимости от флюенса и энергии ионного облучения. Показано, что предварительная модификация поверхности адсорбента ионным пучком приводит к появлению нового состояния десорбции молекул H<sub>2</sub>. Установлено, что с ростом флюенса ионного облучения примерно вдвое снижается адсорбционная способность Si(100).

На предварительно модифицированной поверхности кремния (Si\*(100)) адсорбция паров воды практически не изучена. Методом ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии качественных различий в системах Si(100) — H<sub>2</sub>O и Si\*(100) — H<sub>2</sub>O не было обнаружено [1]. Модификация Si(100) в данной работе проводилась

ионами  $\text{Ar}^+$ . В другой работе [2] изучалось лишь изменение адсорбционной способности и коэффициента прилипания молекулы воды на разных гранях монокристалла кремния, предварительно облученного ионами аргона.

Цель данной работы — методом термодесорбционной масс-спектрометрии (ТДМС) изучить некоторые закономерности десорбции системы  $\text{Si}^+(100) - \text{H}_2\text{O}$  в интервале 300–1000 К на предварительно облученной ионами  $\text{Ar}^+$  при 300 К поверхности  $\text{Si}(100)$ .

Эксперименты проводили в сверхвысоковакуумной ( $p \geq 10^{-10}$  Торр) установке «LAS-600» фирмы «RIBER» (Франция). Перед ионным облучением  $\text{Si}(100)$  и после прогрева системы  $\text{Si}^+(100) - \text{H}_2\text{O}$  до 1200 К и последующего охлаждения до 300 К структуру и элементный состав поверхности контролировали методами дифракции медленных электронов и оже-электронной спектроскопии. Облучение  $\text{Si}(100) \cdot 2 \times 1$  проводили ионами  $\text{Ar}^+$  ( $\alpha = 45^\circ$ , с энергией 0,6–4,0 кэВ и флюенсами  $1 \cdot 10^{14}$ – $2 \cdot 10^{16}$   $\text{Ar}^+/\text{см}^2$ ). Величина плотности потока ионов изменялась от  $10^{11}$  до  $10^{14}$   $\text{Ar}^+/\text{см}^2 \cdot \text{с}$ .

На предварительно облученной поверхности  $\text{Si}^+(100)$  проводили адсорбцию паров воды при 300 К при насыщающей экспозиции, величина которой составляла  $10^{15}$  молекул  $\text{H}_2\text{O}$  на  $\text{см}^{-2}$  как для необлученной, так и для облученной поверхности. Нагрев системы  $\text{Si}^+(100) - \text{H}_2\text{O}$  до 1000 К проводили по линейному закону (скорость нагрева 40 К/с). После прогрева системы  $\text{Si}^+(100) - \text{H}_2\text{O}$  до 1200 К и последующего охлаждения до 300 К элементный состав и структура  $\text{Si}(100) \cdot 2 \times 1$  полностью восстанавливались.

Основным методом исследования системы  $\text{Si}^+(100) - \text{H}_2\text{O}$  был метод ТДМС. Суть его — регистрация масс-спектрометром скорости десорбции молекул заданной массы, десорбирующих с поверхности твердого тела в зависимости от времени нагрева по заданному закону. При нагреве системы  $\text{Si}^+(100) - \text{H}_2\text{O}$  до 1000 К зарегистрированы молекулы:  $\text{H}_2$ ,  $\text{Ar}$  и  $\text{SiO}$ . На рис. 1 изображены зависимости скорости десорбции молекул для облученной и необлученной поверхностей  $\text{Si}(100)$  от температуры. Из рис. 1, а видно, что спектр ТДМС имеет два пика:  $\alpha$ ,  $\beta$ . Пик  $\alpha$  соответствует десорбции  $\text{H}_2$ ,  $\beta$  —  $\text{SiO}$ . Из рис. 1, б видно, что спектр ТДМС имеет три типа:  $\alpha$ ,  $\gamma$  —  $\text{H}_2$ ,  $\beta$  —  $\text{SiO}$ . Видно также, что форма пиков  $\text{H}_2$  и  $\text{SiO}$  изменяется по сравнению с рис. 1, а. Температуры максимумов пиков:  $\alpha$  — 845,  $\gamma$  — 900,  $\beta$  — 945 К, они не зависят от параметров ионного облучения. Отметим, что температура максимумов десорбции атомов аргона совпадает с температурой максимума  $\gamma$ -пика в пределах погрешности измерений ( $\pm 20$  К).

На рис. 2 и 3 приведены зависимости интенсивностей пиков  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  от энергии и флюенса ионного облучения. Из рис. 2 видно, что с ростом энергии ионов  $\text{Ar}^+$  от 0,6 до 1,5 кэВ интенсивность пика  $\gamma$  увеличивается, дальнейшее повышение энергии не меняет интенсивность пика. Интенсивности пиков  $\alpha$  и  $\beta$  не зависят от энергии в диапазоне 0,6–4,0 кэВ. Из рис. 3 видно, что с ростом флюенса интенсивность пика  $\beta$  монотонно уменьшается, интенсивность  $\alpha$ -пика  $\text{H}_2$  уменьшается в диапазоне флюенсов  $1 \cdot 10^{14}$ – $1 \cdot 10^{15}$   $\text{см}^{-2}$ , дальнейшее увеличение флюенса мало изменяет интенсивность этого пика. Интенсивность пика  $\gamma$  линейно возрастает в диапазоне флюенсов  $1 \cdot 10^{15}$ – $2 \cdot 10^{16}$   $\text{см}^{-2}$ . Порог появления пика  $\gamma$  при флюенсе  $1 \cdot 10^{15}$   $\text{см}^{-2}$ . Пик  $\alpha$  уширяется с ростом флюенса.

Экспериментально показано, что пик  $\gamma$  присутствует независимо от того, адсорбированы пары воды или нет на поверхности  $\text{Si}^+(100)$ . Для того чтобы выяснить, почему это происходит, проведены эксперименты с адсорбированными парами  $\text{D}_2\text{O}$  на поверхности  $\text{Si}^+(100)$ . В спектрах ТДМС для системы  $\text{Si}^+(100) - \text{D}_2\text{O}$  при нагреве до 1000 К обнаружены все состояния, которые наблюдались для системы  $\text{Si}^+(100) - \text{H}_2\text{O}$ . Отметим, что пик  $\alpha$  соответствовал десорбции  $\text{HD}$ ,  $\text{D}_2$ ,  $\text{H}_2$  ( $T_{\text{макс}}^\alpha = 845$  К), а  $\gamma$  —  $\text{H}_2$  ( $T_{\text{макс}}^\gamma = 900$  К), т. е. температуры максимумов пиков  $\alpha$ ,  $\gamma$  совпадают с температурами максимумов пиков  $\alpha$ ,  $\gamma$ , которые были получены для системы  $\text{Si}^+(100) - \text{H}_2\text{O}$ . Пик  $\gamma$  для обеих систем связан с десорбцией молекул водорода из приповерхностных слоев кремния, предварительно облученного ионами  $\text{Ar}^+$ . По-видимому, атомы водорода, полученные при диссоциации адсорбированной воды на  $\text{Si}^+(100)$ , не проникают в облученные слои.

Известно, что обычно в объеме монокристаллического кремния содержится  $\sim 0,1\%$  атомов водорода [3]. Атомы аргона, внедренные в приповерхностные слои кремния, образуют дефекты аргонвакансионного типа [4], причем комплексы из двух и более вакансий разрывают связи в кристаллической решетке кремния [5]. Разорванные связи атомов кремния присоединяют атомы водорода из числа растворенных в кристалле. При повышенной температуре происходит распад аргонвакансионных комплексов и наблюдается десорбция молекул аргона и водорода.

Пик  $\alpha$  отражает десорбцию водорода, оказавшегося на поверхности  $\text{Si}^+(100)$  в результате адсорбции на ней молекул воды и их последующей диссоциации. Свиде-

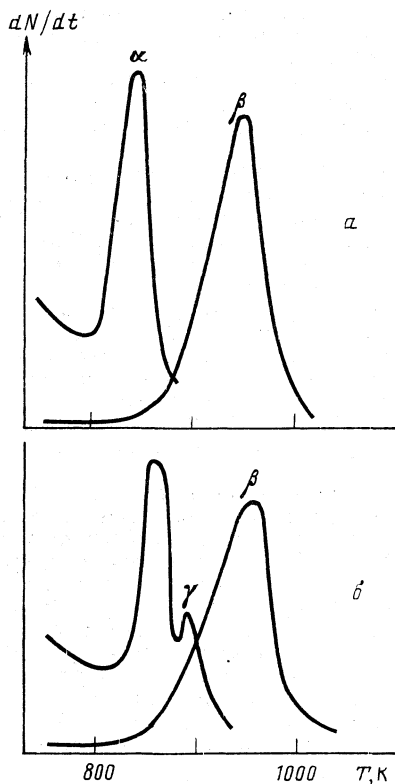


Рис. 1

Рис. 1. Спектры ТДМС после адсорбции паров  $H_2O$  при 300 К на  $Si(100)$  без облучения (а) и в случае предварительного облучения ионами  $Ag^+$  (б),  $E_{Ag^+}=2$  кэВ,  $\Phi_{Ag^+}=10^{15}$   $см^{-2}$

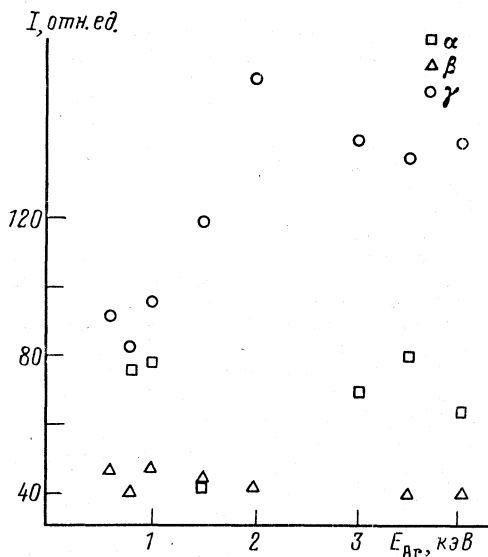


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость интенсивностей пиков ТДМС от энергии ионов  $Ag^+$ ,  $\Phi_{Ag^+}=1 \cdot 10^{16}$   $см^{-2}$

тельством в пользу диссоциативного характера адсорбции молекул воды на поверхности  $Si^*(100)$ , как и для необлученной  $Si(100)$  [6], можно считать наличие в составе продуктов термодесорбции молекул  $H_2$  и  $SiO$ , а не  $H_2O$ . Методом вторично-ионной масс-спектрометрии показано, что при облучении системы  $Si^*(100) - H_2O$  при 300 К ( $E_{Ag^+}=3,0$  кэВ,  $\alpha=45^\circ$ ,  $\Phi_{Ag^+}=4 \cdot 10^{14}$   $см^{-2}$ ) ионы  $H_2O^+$  и  $H_2O^-$ , как и для системы  $Si(100) - H_2O$  [6], не наблюдались.

Пик  $\alpha$  в данном случае имеет ту же температуру максимума, что и пик  $H_2$  для хемосорбированных атомов водорода при малых экспозициях. Следовательно, природа пика  $\alpha$  системы  $Si^*(100) - H_2O$  такая же, как и для системы  $Si^*(100) - H$ . А именно, два атома водорода при нагреве отрываются от атомов кремния из верхнего слоя и объединяются в молекулу с выделением энергии, которая передается решетке кремния.

Диссоциация молекулы воды при ее адсорбции на поверхности  $Si^*(100)$  требует наличия двух центров. Ими являются, по-видимому, атомы  $Si$  поверхностного димера, имеющие по одной разорванной связи. При ионном облучении часть димеров разрушается, что приводит к снижению адсорбционной способности. Снижение происходит до величины ( $1 \cdot 10^{15}$   $Ag^+ \cdot см^{-2}$ ) флюенса облучения. Эта величина соответствует полной аморфизации верхнего слоя решетки  $Si$  [7]. При дальнейшем облучении скорость разрушения поверхностных димеров становится равной скорости их образования в верхнем слое при ионном облучении. Уширение энергетического спектра десорбции молекул водорода (пик  $\alpha$ ) происходит, вероятно, за счет нарушения регулярности расположения соседних атомов  $Si$ .

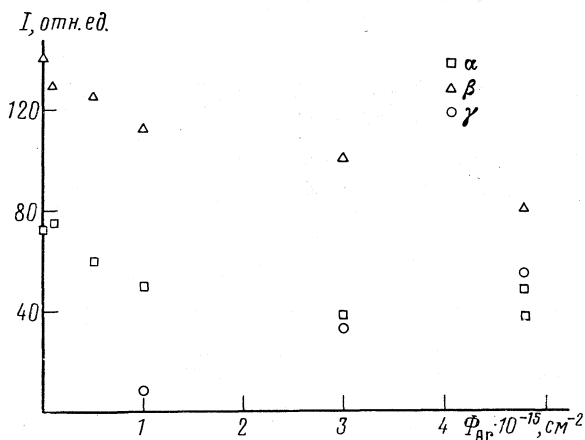


Рис. 3. Зависимость интенсивностей пиков ТДМС от флюенса облучения ионами  $Ag^+$ ,  $E_{Ag^+} = 2$  кэВ

Образование молекул  $SiO$  в системе  $Si^*(100) - H_2O$  происходит в процессе нагрева в результате диссоциации  $OH$ -групп. На первоначальной стадии окисления поверхности  $Si(100)$  в парах воды двойная связь  $Si=O$  оказывается наиболее устойчивой. Уменьшение интенсивности пика  $\beta$  с ростом флюенса ионного облучения, как и для  $\alpha$ -пика, по-видимому, связано со снижением адсорбционной способности поверхности. Однако эти изменения не являются пропорциональными друг другу из-за того, что в формировании молекул  $SiO$  могут участвовать более глубокие слои атомов  $Si$ , которые образуют  $SiO$  за счет диффузии кислорода в объем решетки в процессе нагрева.

Таким образом, метод ТДМС оказался довольно чувствительным и информативным для изучения состояний системы  $Si^*(100) - H_2O$  в процессе нагрева от 300 до 1000 К. Предварительная модификация поверхности  $Si(100)$  ионным пучком позволила уточнить модель стадий диссоциации и десорбции для данной системы в интервале температур 300–1000 К [6]. На модифицированной поверхности  $Si^*(100)$  при комнатной температуре вода адсорбируется диссоциативно, так же, как и на немодифицированной. Однако адсорбционная способность  $Si^*(100)$ , модифицированной ионным пучком  $Ag^+$ , снижается. Появляется новое состояние десорбции водорода на модифицированной поверхности  $Si^*(100)$ , по сравнению с немодифицированной. Это состояние связано с образованием дефектов, состоящих из внедренных атомов аргона, вакансий и растворенного внутри решетки кремния водорода. Дефекты, образующиеся в приповерхностных слоях решетки кремния в результате облучения ионами  $Ag^+$ , могут быть хорошим индикатором для обнаружения объемного водорода в кристалле кремния.

#### Список литературы

1. Fujiwara K. // Surf. Sci. 1981. V. 108. № 1. P. 124.
2. Ranke W., Schmeisser D. // Ibid. 1985. V. 149. № 2/3. P. 485.
3. Болтакс Б. И. Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках. Л.: Наука, 1972. 384 с.
4. Mudryi A. V., Pushkarchuk A. L., Ulyashin A. G. // Phys. Stat. Sol. (b). 1985. V. 129. № 1. P. K83.
5. Емцев В. В., Машовец Т. В. Примеси и точечные дефекты в полупроводниках. М.: Радио и связь, 1981. 284 с.
6. Лозовский А. Д., Герчиков М. Ю., Панеш А. М., Симонов А. П. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 6. С. 1714.
7. Руссел Х., Руге И. Ионная имплантация. М.: Наука, 1983.

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

Поступила в редакцию  
1.VIII.1990

*Бужель Л. М., Лебедев Н. И., Михаленко И. И.,  
Ягодский В. Д.*

## КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ХЕМОСОРБЦИИ МЕТАНА НА ПЛЕНКАХ НИКЕЛЯ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ КИСЛОРОДОМ И СЕРОЙ

Установлено, что предварительная хемосорбция кислорода до степени покрытия поверхности 0,1 и серы до 0,06 на островковых пленках никеля увеличивает энергию активации электропроводности пленки и активирует диссоциативную хемосорбцию  $\text{CH}_4$  при 373–713 К, которая сопровождается образованием на поверхности преобладающего количества отрицательно заряженных частиц. Модифицирующее действие кислорода и серы объяснено изменением поверхностной электронной плотности металла, облегчающим образование хемосорбированных частиц  $\text{CH}_x$  ( $0 \leq x \leq 3$ ).

В последние годы широко исследуется модифицирующее действие различных поверхностных примесей на адсорбционные и каталитические свойства металлов [1]. Присутствие примесных атомов на поверхности металла изменяет его поверхностную электронную плотность [2], что может влиять на высокотемпературное взаимодействие метана с поверхностью никеля.

В данной работе изучали влияние малых количеств хемосорбированных кислорода и серы на характер поляризации продуктов хемосорбции метана при 373–713 К. Названные модификаторы типичны для реальных каталитических реакций на никеле и других металлах.

*Экспериментальная часть.* Островковые пленки никеля получали распылением в вакууме  $\sim 10^{-7}$  мм рт. ст. проволоки (99,9% Ni) на стенки реактора из стекла «пирекс», в стенки которого были вплавлены платиновые электроды для измерения сопротивления пленки. Размеры частиц Ni в пленке определяли с помощью электронного микроскопа ЭМ-125, диаметр частиц составил от 5 до 25 нм.

Структуру пленки стабилизировали нагреванием в течение 1 ч при 723 К. Сопротивление измеряли тераомметром Е6-13А в интервале температур от 380 до 720 К.

Энергию активации электропроводности  $\varphi$ , линейно связанную с работой выхода электрона, по знаку изменения которой можно судить о зарядении частиц адсорбата [2], определяли по формуле

$$r = AT^{-1} \exp(\varphi/kT), \quad (1)$$

представляя зависимость сопротивления  $r$  от температуры в линейных координатах  $\ln rT - T^{-1}$ .

Степень покрытия поверхности кислородом (0,1) задавали дозированным напуском кислорода через калиброванный капилляр с учетом коэффициента шероховатости пленки; после выпуска кислорода пленку нагревали в течение 40 мин при 703 К в процессе откачки до  $10^{-7}$  мм рт. ст.

Модифицирование поверхности серой проводили напуском дозированных количеств сероводорода с последующим нагревом до различных температур в интервале 373–573 К при откачке. Используемые газы подвергали химической очистке и низкотемпературной дистилляции, их чистоту контролировали хроматографически и масс-спектрометрически. Содержание примесей не превышало 1%.

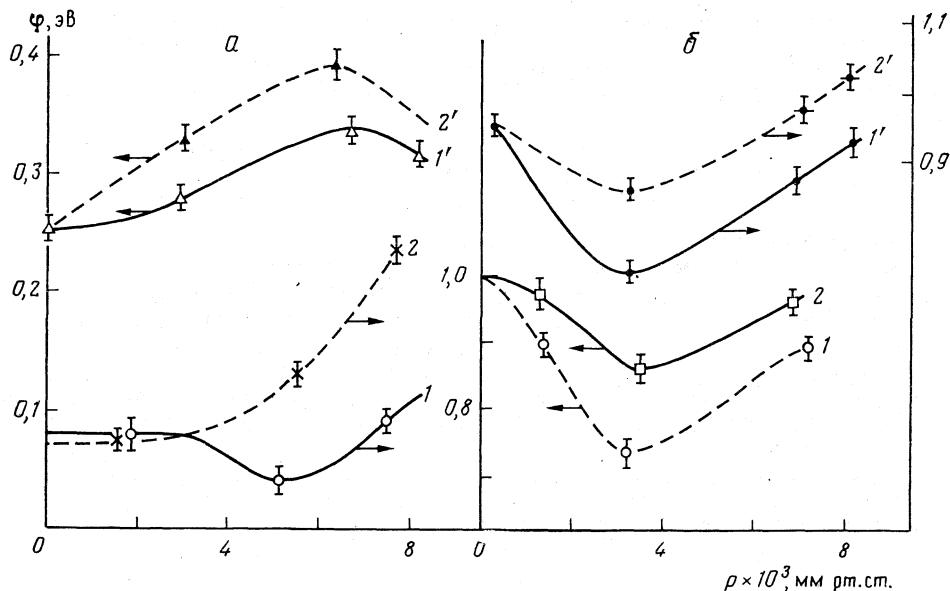
*Обсуждение результатов.* Длительный контакт исходной пленки Ni с метаном при  $7 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст. в интервале 380–770 К увеличивал значение  $\varphi$ , что можно объяснить преобладающим влиянием адсорбированных фрагментов  $\text{CH}_x^{\delta-}$  (где  $x$  изменяется от 0 до 3).

*Модификатор-кислород.* После покрытия исходной поверхности никеля кислородом (до 0,1) во всем изучаемом температурном интервале наблюдалось увеличение энергии активации электропроводности  $\varphi$  по сравнению с исходной пленкой, что свидетельствовало о преобладающей роли отрицательно заряженного кислорода на поверхности по сравнению с растворенным в приповерхностном объеме.

Влияние предварительно адсорбированного кислорода на величину  $\varphi$  видно из рисунка, на котором показано изменение величины  $\varphi$  в зависимости от начального давления  $\text{CH}_4$ .

При 423 К (рисунок, а) продукты прочной хемосорбции (сплошная линия) и об-





Зависимости энергии активации электропроводности  $\phi$  пленки Ni от начального давления метана до (1) и после (2) откачки газовой фазы для исходной (1, 2) и модифицированной кислородом (1', 2') поверхности при температуре контакта 423 (а) и 573 К (б)

ратимой адсорбции (пунктирная линия) существенно увеличивают значение  $\phi$  в присутствии предварительно хемосорбированного кислорода по сравнению с исходной пленкой Ni. Это можно объяснить понижающим действием отрицательно заряженных атомов кислорода на поверхностную электронную плотность соседних участков никеля, что снижает работу выхода электрона на этих участках и облегчает образование указанных выше отрицательно заряженных продуктов хемосорбции за счет снижения электронной плотности металла [2].

Уменьшение значения  $\phi$  в присутствии газовой фазы  $\text{CH}_4$  можно связать с компенсирующим влиянием положительно заряженного водорода  $\text{H}_{\text{адс}}^{\delta+}$  (менее вероятно,  $\text{H}_2^{\delta}$ ), поскольку степень превращения  $\text{CH}_4$  достигла  $\sim 5\%$ . При 523 К (рисунок, б) хемосорбированный кислород также увеличивает прочную адсорбцию частиц  $\text{CH}_x^{\delta-}$ , однако с повышением температуры наблюдается минимум на зависимости  $\phi = f(p_{\text{CH}_4})$ , что указывает на увеличение количества водорода в форме  $\text{H}_{\text{адс}}^{\delta+}$ . Возможно, что увеличение  $\phi$  обусловлено также внедрением атома  $\text{C}^{\delta-}$  в приповерхностный объем металла.

Изменение характера зависимости  $\phi = f(p)$  при 573 К по сравнению с 423 К (рисунок, б) связано с отсутствием влияния хемосорбированного кислорода на величину  $\phi$ , как это следует из сравнения величины  $\phi$  (рисунок, б) при  $p_{\text{CH}_4} = 0$ . При повышении температуры контакта  $\text{CH}_4$  с поверхностью Ni изменение  $\phi$  при хемосорбции метана наблюдается при более низких давлениях  $\text{CH}_4$ . Рост  $\phi$  при значениях давления  $\text{CH}_4$  выше  $2 \cdot 10^{-3}$  и  $5 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст. до и после модифицирования пленки Ni кислородом в обоих случаях можно объяснить увеличением доли растворенного в приповерхностном слое водорода в форме  $\text{H}_V^{\delta+}$  с увеличением давления метана.

**Модификатор-серы.** Предварительно исследовали процесс взаимодействия малых количеств  $\text{H}_2\text{S}$  с поверхностью никеля по изменению энергии активации электропроводности при 373–593 К. С увеличением температуры при заданном покрытии серой в процессе пиролиза  $\text{H}_2\text{S}$  величина  $\phi$  увеличивалась: например, при  $\theta_s = 0,06$  величина  $\phi$  возрастала от 0,04 эВ (в интервале 440–497 К) до 0,28 эВ (523–593 К). Аналогичные изменения наблюдались при  $\theta_s = 0,03; 0,09; 1,0$ . С увеличением степени покрытия серой от 0,03 до 1,0 значение  $\phi$  возрастало при заданном узком интервале температур ( $\sim 20$  К). Эти результаты можно объяснить изменением степени пиролиза с температурой, а также изменением количества продуктов пиролиза  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{H}^{\delta+}$

на поверхности и в приповерхностном объеме за счет их перераспределения и возможной агрегации частиц серы.

Ниже показано изменение величины  $\phi$ , эВ до  $\phi'$  и после  $\phi''$  хемосорбции  $\text{CH}_4$  при 373–432 К (контакт с  $\text{CH}_4$  при 398 К) на модифицированной серой никелевой пленке:

$\theta_s$	0	0,03	0,06
$\phi'$	$0,03 \pm 0,001$	$0,04 \pm 0,003$	$0,14 \pm 0,005$
$\phi''$	$0,01 \pm 0,001$	$0,05 \pm 0,006$	$0,095 \pm 0,004$

Адсорбция метана на исходной пленке Ni снижает величину  $\phi$ , что, по-видимому, обусловлено преобладающим влиянием адсорбированных атомов водорода  $\text{H}_{\text{адс}}^{\delta+}$ , образовавшихся при диссоциативной адсорбции  $\text{CH}_4$  [3]. С увеличением содержания серы на поверхности до  $\theta_s=0,06$  наблюдается существенный рост  $\phi$  для исходной пленки, что свидетельствует о концентрировании атомов  $\text{S}_{\text{адс}}^{\delta-}$  на поверхности. При этом величина  $\phi$  после адсорбции  $\text{CH}_4$  изменяется менее резко, чем до модифицирования серой. По-видимому, снижение поверхностной электронной плотности в окрестности адсорбированных частиц  $\text{S}^{\delta-}$  затрудняет адсорбцию водорода в форме  $\text{H}_{\text{адс}}^{\delta+}$  и облегчает образование фрагментов  $\text{CH}_x^{\delta-}$ .

Таким образом, модифицирование поверхности никеля кислородом и серой влияет на электронное состояние поверхности металла и на характер поляризации продуктов диссоциативной хемосорбции метана.

#### Список литературы

1. Саморджай Г. А. // Классификация каталитических реакций на основе молекулярных данных науки и поверхности. Тр. Междунар. конф., посвящ. памяти Г. К. Борескова. Новосибирск, 1988. Т. 1. С. 43–97.
2. Ягодковский В. Д., Рей С. К. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 10. С. 2485.
3. Ягодковский В. Д. // Там же. 1974. Т. 48. С. 1093.
4. Frennet A. // Cat. Rev. Sci. Eng. 1974. V. 10. № 1. P. 37.

Поступила в редакцию  
28.V.1990

УДК 536.7

© 1991 г.

Дёмин С. Н., Абросимов В. Г., Коллер А. М.

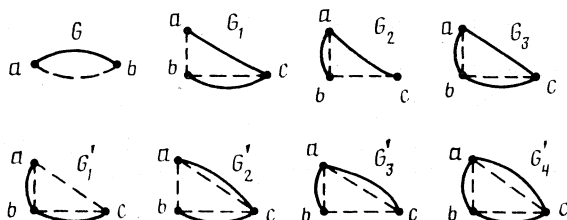
#### РАСЧЕТ НЕАДДИТИВНОГО ВКЛАДА В ИЗБЫТОЧНУЮ СВОБОДНУЮ ЭНЕРГИЮ РАСТВОРОВ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

В предположении, что потенциал взаимодействия ионов представим в виде суммы близко- и дальнедействующей частей рассчитан первый член разложения по плотности неаддитивного вклада в избыточную свободную энергию растворов сильных электролитов. В расчете использованы решения уравнений Перкуса – Йевики и цепочки уравнений Боголюбова – Борна – Грина – Кирквуда – Ивона соответственно для близко- и дальнедействующих частей потенциала взаимодействия.

Одна из задач теории растворов сильных электролитов – вычисление избыточной части свободной энергии  $\Delta F$ , происходящей от взаимодействия ионов между собой. Под взаимодействием в дальнейшем понимается дальнедействующая часть центральносимметричного парного потенциала  $\Phi_{ab}^{(2)}(r)$  и близкодействующая его

часть  $\Phi_{ab}^{(1)}(r)$ , в сумме дающие полное взаимодействие ионов, описываемое потенциалом  $\Phi_{ab}^{(0)}(r)$ .

Данная работа посвящена вопросу более полного учета вклада от близкой действующей части  $\Phi_{ab}^{(1)}(r)$  взаимодействия в  $\Delta F$ . Дело в том, что в ранних работах по теории электролитов [1] параметр наибольшего сближения ионов  $\sigma$  используется лишь в качестве граничного условия для далекодействующей (кулоновской) части взаимодействия, тем самым через  $\sigma$  лишь косвенно учитывалось близкой действующее взаимодействие. На основе соотношения (1), полученного в работе [2] при разложении свободной энергии Гельмгольца  $F$  в функциональный ряд Тейлора



для избыточной свободной энергии  $\Delta F$  раствора электролита нами проведен более корректный учет близкой действующего взаимодействия через функцию распределения, соответствующую этому взаимодействию:

$$\Delta F = \Delta F^{(1)} + \Delta F^{(2)} - \Theta \left\{ \frac{1}{2} \sum_{a,b} \frac{N_a N_b}{V^2} G + \frac{1}{2} \sum_{a,b,c} \frac{N_a N_b N_c}{V^3} \times \right. \\ \left. \times (G_1 + G_2 + G_3) + \frac{1}{3!} \sum_{a,b,c} \frac{N_a N_b N_c}{V^3} (G'_1 + G'_2 + G'_3 + G'_4) + \dots \right\}, \quad (4)$$

где функции  $G$ ,  $G_i$  и  $G'_i$  представлены на рисунке,  $\Delta F^{(2)}$  — вклад в  $\Delta F$  от электростатической части взаимодействия,  $\Delta F^{(1)}$  — вклад в  $\Delta F$  от близкой действующей части взаимодействия,  $N_a$ ,  $N_b$  — числа ионов сортов  $a$  и  $b$ ,  $V$  — объем системы. Пунктирная линия на рисунке соответствует  $g_{ab}^{(1)}(r)$ , сплошная —  $g_{ab}^{(2)}(r)$ . Функции  $g_{ab}(r)$  — корреляционные функции распределения ионов, являющиеся функционалами соответствующих потенциалов взаимодействия  $\Phi_{ab}(r)$ .

В дальнейшем будем считать, что взаимодействие ионов описывается модифицированным кулоновским потенциалом:

$$\Phi_{ab}^{(0)}(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma, \\ e_a e_b / 4\pi \epsilon \epsilon_0 r & r \geq \sigma, \end{cases} \quad (2)$$

причем

$$\Phi_{ab}^{(1)}(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma, \\ 0 & r \geq \sigma, \end{cases} \quad (3)$$

$$\Phi_{ab}^{(2)}(r) = \begin{cases} e_a e_b / 4\pi \epsilon \epsilon_0 \sigma & r < \sigma, \\ e_a e_b / 4\pi \epsilon \epsilon_0 r & r \geq \sigma. \end{cases} \quad (4)$$

В качестве функций  $g_{ab}^{(1)}(r)$  и  $g_{ab}^{(2)}(r)$  использовались решения уравнений

Перкуса — Йевики (ПЙ) для твердых шаров и цепочки уравнений Боголюбова — Борна — Грина — Кирквуда — Ивона (ББГКИ) для корреляционных функций. Сделаем несколько замечаний относительно этих решений.

Уравнение ПЙ для потенциала (3) подробно рассмотрено в работе [3]. Его решение в области изменения  $1\sigma \leq r \leq 2\sigma$  может быть записано в виде:

$$F_{ab}^{(1)}(r) = A_1 e^{c(r-1)} + A_2 e^{a(r-1)} \cos b(r-1) + A_3 e^{a(r-1)} \sin b(r-1), \quad (5)$$

здесь

$$A_1 = c(mc+n)/(1-\eta)^2(c^2-2ac+a^2+b^2),$$

$$A_2 = (2ma^2+2na-2mb^2)/(1-\eta)^2(p^2+q^2),$$

$$A_3 = (2bn+4abm)/(1-\eta)^2(p^2+q^2),$$

$$m=1+\eta/2, \quad n=1+2\eta, \quad p=2b^2, \quad q=2b(a-c),$$

$$\eta = \pi\sigma^3\rho/6, \quad t_1=c, \quad t_2=a+ib, \quad t_3=a-ib, \quad \rho=N/V,$$

$t_1, t_2, t_3$  – корни кубического уравнения:

$$(1-\eta)^2t^3+6\eta(1-\eta)t^2+18\eta^2t-12\eta(1+2\eta)=0.$$

При  $r \geq 2\sigma$  в области малых концентраций имеем  $F_{ab}^{(1)}(r) \approx 1$ , что вполне допустимо согласно расчетам, приведенным в [3].

Цепочка уравнений БГКИ с потенциалом (4) решалась по методу, предложенному в [4, 5], с использованием разложений по плазменному параметру. В безразмерных переменных окончательный результат имеет вид [6]

$$F_{ab}^{(2)}(r) = \exp \left\{ - \frac{2e_a e_b}{4\pi^2 \epsilon \epsilon_0 \Theta \sigma \eta} \int_0^\infty \frac{\sin v \cdot \sin vr}{v^2 + \chi^2 \sin v/v} dv \right\} \quad (6)$$

$$(F_{ab}(r) = g_{ab}(r) + 1).$$

Так как мы ограничились областью малых концентраций, можно внести некоторые упрощения в (6). При малых  $\chi$  ( $\chi^{-1} = e^2 \sum_i z_i^2 \rho_i / \epsilon \epsilon_0 \Theta$ , где  $\Theta = kT$ ) в зна-

менателе подинтегрального выражения полюс может иметь место при малых  $v$  и, следовательно, допустимо приближение  $\sin v/v \approx 1$ , тогда

$$F_{ab}^{(2)}(r) = \exp \left\{ - \frac{2e_a e_b}{4\pi^2 \epsilon \epsilon_0 \Theta \sigma r} \int_0^\infty \frac{\sin v \cdot \sin vr}{v^2 + \chi^2} dv \right\}. \quad (7)$$

Далее функция (7) в интервале  $0 \leq r \leq 1\sigma$  близка к бoльцмановской

$$F_{ab}^{(2)}(r) = \{-e_a e_b / 4\pi \epsilon \epsilon_0 \sigma \Theta\} \quad (8)$$

В области  $r \geq 1\sigma$  функция распределения (7) близка к выражению, найденному в работах [4, 7]:

$$F_{ab}^{(2)}(r) = \exp \left\{ - \frac{e_a e_b}{4\pi \epsilon \epsilon_0 \Theta \sigma r} e^{-\chi r} \right\}. \quad (9)$$

Будем в дальнейшем для кулоновской составляющей взаимодействия в соответствующих областях изменения  $r$  пользоваться функциями (8) и (9).

Для расчета  $\Delta F^{(2)}$  (1) мы используем соотношение, приведенное в [7]:

$$\begin{aligned} \Delta F^{(2)} &= \sum_{a,b} \frac{N_a N_b}{2V} \int \int_v \Phi_{ab}^{(2)}(r) F_{ab}^{(2)}(r, \tau \Phi_{ab}) dr d\tau = \\ &= \sum_{a,b} \frac{N_a N_b}{2V} \int_0^1 \int_0^1 K_{ab} e^{-\tau K_{ab}} 4\pi r^2 dr d\tau + \end{aligned} \quad (10)$$

$$+ \sum_{a,b} \frac{N_a N_b}{2V} \int_1^\infty \int_0^1 K_{ab} [\exp(-\tau K_{ab} r^{-1} e^{-\tau^{1/2} r x}) - 1] 4\pi r \, dr \, d\tau$$

здесь  $K_{ab} = e_a e_b / 4\pi \epsilon \epsilon_0 \sigma \Theta$ .

В работе [7] показано, что в (10) интеграл по  $r$  от 1 до  $\infty$  содержит как поправку Дебая – Хюккеля на конечный радиус ионов, так и поправку Беррума на ассоциацию, по крайней мере, для случая малых концентраций связанных ионов. В настоящей работе нас больше интересует член, описывающий неаддитивный вклад взаимодействий в термодинамические функции. В связи с этим рассмотрим подробнее первую диаграмму, приведенную в (1):

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \Theta \sum_{a,b} \frac{N_a N_b}{V^2} G = \pi \frac{N^2}{V} \sigma^3 \Theta \int_0^1 g^{(1)}(r) [g_{++}^{(2)}(r) + g_{+-}^{(2)}(r)] r^2 \, dr + \\ + \pi \frac{N^2}{V} \sigma^3 \Theta \int_1^2 g^{(1)}(r) [g_{++}^{(2)}(r) + g_{+-}^{(2)}(r)] r^2 \, dr. \end{aligned} \quad (11)$$

Легко видеть, что первый интеграл в (10) с функциями распределения (8) и  $g^{(1)}(r) = -1$  частично сокращается с первым интегралом в (11). Второй интеграл, после подстановки в подынтегральное выражение (11) можно записать следующим образом:

$$2\pi \frac{N^2}{V} \sigma^3 \Theta \int_1^2 \operatorname{ch} \left( \frac{K}{r} e^{-xr} \right) g_{ab}^{(1)}(r) r^2 \, dr = I_{12} \quad (12)$$

( $K = e^2 / 4\pi \epsilon \epsilon_0 \sigma \Theta$ ).

В качестве  $\Delta F^{(1)}$  можно взять соотношение, приведенное в [8, 9] для системы одинаковых твердых шаров:

$$\Delta F^{(1)} = (4\eta - 3\eta^2) / (1 - \eta)^2, \quad \eta = \pi \sigma^3 N / 6V. \quad (13)$$

Таким образом, на основе строгого соотношения (1) и аналитического представления функций распределения (6)–(8), найденных при сформулированных выше допущениях, получен член (12), учитывающий неаддитивный вклад в термодинамические параметры от близко- и далекодействующих взаимодействий. Для потенциалов (3) и (4), т. е. для системы заряженных твердых сфер в окончательном выражении для  $\Delta F$  имеются два новых члена (12) и (13), отсутствующие в аналогичном выражении в работе [10]. Таким образом, для  $\Delta F$  в указанном приближении имеем:

$$\Delta F = -\frac{1}{2} \alpha - \frac{V}{12\pi N} x^3 (1 - \alpha)^{3/2} + \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1 - \eta)^2} + \frac{2}{3} \frac{\pi N}{V} \sigma^3 + \frac{I_{12}}{N\Theta},$$

где

$$\alpha = \frac{N\sigma^3}{2V} \int_\sigma^q \exp(e^2 / 4\pi \epsilon \epsilon_0 \Theta r \sigma) 4\pi r^2 \, dr,$$

$$q = e^2 / 8\pi \epsilon \epsilon_0 \sigma \Theta.$$

#### Список литературы

1. Харнед Г., Овен Б. Физическая химия растворов электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1952.
2. Демир С. Н., Абросимов Б. Г., Колкер А. М. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 68. № 7. С. 1964.
3. Thgoor G. J., Bearman R. J. // J. Chem. Phys. 1965. V. 42. P. 2408.
4. Тябликов С. В., Толмачев В. В. // Науч. докл. высш. шк. Физ.-мат. науки. 1958. № 1. С. 101.

5. *Боголюбов Н. Н.* Избранные труды по статистической физике. М.: Изд-во МГУ, 1979. С. 342.
6. *Демин С. Н., Абросимов Б. Г., Колкер А. М.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 68. № 12. С. 3379.
7. *Толмачев В. В., Тябликов С. В.* // Докл. АН СССР. 1958. Т. 119. № 2. С. 7.
8. *Дроздов А. Н., Цицерман В. Ю., Байбуз В. Ф.* // ТВТ. 1986. Т. 24. № 6. С. 1079.
9. *Barker J. A., Henderson D.* // Rev. Mod. Physics. 1976. V. 4. № 4. P. 587.
10. *Левич В. Г., Кирьянов В. А.* // Журн. физ. химии. 1962. Т. 36. № 8. С. 1646.

Академия наук СССР  
Институт химии неводных растворов,  
Иваново

Поступила в редакцию  
13.X.1989

УДК 543.422.6

© 1991 г.

*Ясинский О. А., Русаков А. И., Филиппова Т. П., Миронов Г. С.*

## ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С АМИДНЫМИ СВЯЗЯМИ.

### ОРБИТАЛЬНАЯ ПРИРОДА И СТРУКТУРА ВОЗБУЖДЕНИЯ

В области 200–350 нм получены электронные спектры поглощения анилида, бензгидразида и бенз-(*n*-амино)-анилида. При использовании спектра модельного соединения (анилина) и результатов расчета CNDO/*S*3-CI проведено полное отнесение полос в экспериментальных спектрах указанных систем. В формализме переходной матрицы плотности изучена локализация возбуждения на отдельных фрагментах молекулярных систем (МС). Показано, что при увеличении размеров МС растет число конфигураций, формирующих возбуждение, и происходит делокализация последнего по всем фрагментам МС.

Ароматические молекулярные системы (МС), содержащие амидные связи, представляют из себя интересные объекты исследования для биохимии и химии высокомолекулярных соединений. В настоящей работе изучены электронные спектры поглощения МС анилина, анилида, бензгидразида и бенз-(*n*-амино)-анилида.

В качестве модельной была выбрана МС анилина. Введение карбонильной группы в МС анилина дает МС анилида, введение имидной группы в МС анилида формирует МС бензгидразида и, наконец, разделение фрагментов CONH и NH<sub>2</sub> в МС бензгидразида *n*-фениленовой группировкой формирует двудерную МС бенз-(*n*-амино)-анилида (см. таблицу).

Экспериментальные спектры МС в среде этилового спирта получены на приборе «Srescord UV-VIS», толщина кюветы 0,997 см. Константы исследуемых соединений соответствовали литературным данным. Спектры приведены на рисунке. Геометрические параметры МС оптимизировались в рамках метода MNDO [1]. Расчет спектров проводился в приближении CNDO в спектральном варианте параметризации автора [2]. При расчете энергий электронных переходов учитывались 64 низших однократно возбужденных конфигураций.

В таблице систематизированы параметры расчетных и экспериментальных спектров изученных МС. Числа локализации фрагментов ( $\alpha_i$ , %) получены в формализме переходной матрицы плотности [3]. В таблице также указаны силы осцилляторов (*f*), число конфигураций (*N*), формирующих возбужденное состояние при различных длинах волн, и классификация возбужденных термов, где это было возможно, по симметрии.

Экспериментальные спектры изученных МС характеризуются тремя группами полос с максимумами поглощения ( $\lambda_{\text{макс}}$ ) при 200–205, 220–235 и 280–300 нм. По положению эти полосы близки к полосам  $E_{2u}$ ,  $B_{1u}$  и  $B_{2u}$  в электронных спектрах незамещенного бензола. Электронные спектры МС анилина подробно изучены в [4]. Анализ литературных и наших данных (таблица) показывает, что две длинноволновые полосы в спектре анилина смещены на 30 нм батохромно по сравнению с по-

**Параметры расчетных и экспериментальных электронных спектров  
молекулярных систем**

Система	Эксперимент		Расчет						
	$\lambda_{\text{макс}}$ , нм	$\frac{\epsilon}{\text{л/моль} \cdot \text{см}}$	$\lambda$ , нм	$f$	$N$	$\alpha_I$	$\alpha_{II}$	$\alpha_{III}$	$\alpha_{IV}$
Ph - NH <sub>2</sub> I II	204	12 559	207	1,106	1	90	10	—	—
	235	7 150	248	0,500	1	81	19	—	—
	286	1 469	290 **	0,118	2	95	5	—	—
Ph - CONH <sub>2</sub> I II	201	18 182	206	1,139	1	92	8	—	—
	226	13 636	234	0,670	3	100	—	—	—
	264 *	—	278 **	0,032	4	95	5	—	—
	278 *	—	—	—	—	—	—	—	—
Ph - CONH - NH <sub>2</sub> I II III	203	14 923	206	0,594	1	100	—	—	—
	223	10 209	230	0,740	1	100	—	—	—
	280 *	—	276	0,030	4	90	10	—	—
(Ph - CONH) <sub>n</sub> - Ar - NH <sub>2</sub> I II III IV	202	41 048	204	1,208	16	48	18	14	22
	224	15 437	219	0,662	4	—	25	58	17
	297	12 664	279	1,420	5	45	15	30	10

\* Полоса в форме плеча, \*\* — терм <sup>1</sup>B<sub>2</sub>.

лосами  $B_{1u}$  и  $B_{2u}$  бензола. Это смещение объясняется  $p$ - $\pi$ -сопряжением неподеленной пары атома азота с  $\pi$ -системой кольца [4, 5].

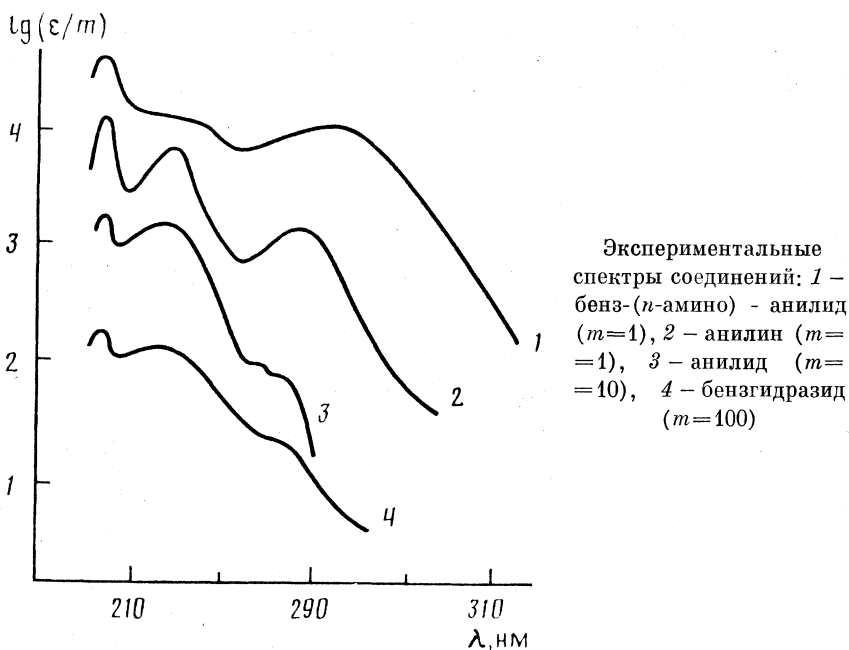
Если аминогруппу рассматривать как обобщенный гетероатом, обладающий сферической симметрией, то МС анилина можно отнести по симметрии к точечной группе  $C_{2v}$  и, таким образом, очевидно, что при замене атома водорода в МС бензола на аминогруппу происходит понижение симметрии от  $D_{6h}$  к  $C_{2v}$ . Следствием этого является снятие вырождения граничных молекулярных орбиталей (МО) бензола  $e_{1g}$  и  $e_{2u}$  и формирование  $\pi$ -МО анилина по  $b_1$ - и  $a_2$ -типу. При этом орбитали  $b_1$ -типа заметно повышают свою энергию, так как имеют плотность в месте присоединения заместителя, что и является причиной bathochromного смещения полос в спектрах анилина [5]. Вообще, разные расчетные схемы показывают достаточно эффективное смешивание атомных орбиталей аминогруппы с МО кольца. По нашим данным (таблица) участие аминогруппы в возбуждении может достигать 19%.

Длинноволновый переход в МС анилина (286 нм) формирует терм симметрии <sup>1</sup>B<sub>2</sub>, аналог  $B_{2u}$  в МС бензола. Классифицировать другие переходы по симметрии несколько сложнее, поскольку ряд МО, формирующих возбуждение, затруднительно отнести к чистым  $\pi$ - или  $\sigma$ -орбиталям.

Введение карбонильного хромофора МС анилида несколько изменяет вид экспериментального спектра (см. рисунок). Тем не менее, проявляются, как и в предыдущем случае, все три группы полос, правда, длинноволновое поглощение имеет форму плеча. Рассмотрение МО, между которыми происходит переход, отвечающий длинноволновому поглощению, показало, что их можно классифицировать к группе симметрии  $C_{2v}$ . Симметрия соответствующего возбужденного термина, как и в МС анилина — <sup>1</sup>B<sub>2</sub>. Все возбуждение в МС анилида практически локализовано на ароматическом кольце, вклад амидной группы не превышает 8%.

Бензгидразид обладает наименее характерным экспериментальным спектром. Вторая полоса имеет слабо выраженный максимум, а третья, как и в МС анилида, проявляется в форме плеча. Ни один из возбужденных термов этой МС не отвечает симметрии  $C_{2v}$ , все переходы локализованы на ароматическом кольце. В формировании возбужденного состояния при  $\lambda_{\text{макс}}=276$  нм примерно с одинаковым вкладом участвуют четыре конфигурации, вклад амидной группы составляет 10%.

Расчет двухядерной МС бенз-( $n$ -амино)-анилида предполагает большое количество переходов заметной интенсивности, в таблице приведены только самые интенсивные. Почти все переходы делокализованные и многоконфигурационные. Увеличивается участие в возбуждении амидного фрагмента. Длинноволновый переход в отличие от одноядерных МС очень интенсивен и полностью делокализован. Экспе-



риментальный спектр хорошо соответствует расчетному – коэффициенты экстинкции для всех полос велики по сравнению с предыдущими МС, сами полосы очень широкие, что свидетельствует о наличии большого количества перекрывающихся полос в пределах узкого участка длин волн.

Таким образом, метод CNDO/S3 при использовании оптимизированных геометрических параметров МС хорошо передает экспериментальные спектры. В одноядерных МС возбужденные состояния формируются в основном за счет МО ароматического фрагмента, введение дополнительно *n*-фениленового цикла делокализует возбуждение по обоим фрагментам. С увеличением размеров МС повышается количество конфигураций, формирующих возбужденные термы. Для всех изученных МС в электронных спектрах сохраняются три группы полос, характерных для незамещенного бензола, однако, существенно меняются орбитальная природа и конфигурационная структура возбуждения.

#### Список литературы

1. Dewar M. J. S., Thiel W. // J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. № 15. P. 4899.
2. Duke C. B. // J. Quant. Chem.: Quant. Chem. Symp. 1979. V. 13. P. 267.
3. Лузанов А. В. // Успехи химии. 1980. Т. 49. № 11. С. 2086.
4. Свердлов О. В. Электронные спектры в органической химии. Л.: Химия, 1985. С. 29.
5. Травень В. Ф. Электронная структура и свойства органических молекул. М.: Химия, 1989. С. 299.

Ярославский политехнический институт

Поступила в редакцию  
12.III.1990



Касимов Н. С., Сысоев В. М.

## МАСШТАБНОЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ФАЗОВОГО ПРОСТРАНСТВА И ИНТЕГРАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ ДЛЯ РАДИАЛЬНОЙ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Произведено масштабное преобразование координатной части фазового пространства, соответствующее виртуальному изменению плотности в термодинамической системе. На основе полученного результата рассмотрены несколько вариантов построения производящего функционала с целью вывода интегральных уравнений для радиальной функции распределения (РФР). Показано, что один из них приводит к уравнению состояния Тейта, а два других — к интегральным уравнениям для РФР, из которых в пределе следуют известные уравнения Перкуса — Йевики и сверхпереплетающихся цепей.

Одним из способов описания термодинамических свойств жидкого состояния вещества является метод интегральных уравнений, связывающих потенциал межмолекулярного взаимодействия  $\varphi_2(r)$  с радиальной функцией распределения (РФР)  $g_2(r)$ . К настоящему времени уже сделаны значительные шаги в теории интегральных уравнений для РФР — их интенсивно используют для исследования равновесных свойств плотных газов и жидкостей, а также для описания поведения систем вблизи критической точки [1–3].

Возможность получения такого рода уравнений дает метод Лебовитца — Перкуса [4], основанный на функциональных разложениях производящего функционала (ПФ)  $\Phi[F_1(\mathbf{r}|\psi), \psi]$  (зависящего от внешнего поля  $\psi$  и унарной функции распределения (УФР)  $F_1(\mathbf{r}|\psi)$  в его присутствии) в ряд Тейлора по разности  $F_1(\mathbf{r}|\psi) - F_1(\mathbf{r}|0)$ . Однако следует заметить, что в рамках этого весьма изящного метода имеются две существенные трудности. Одна из них связана с отсутствием физического принципа, согласно которому задавался бы конкретный вид ПФ — построение производится а priori, что требует от исследователя некоторой изобретательности. Так, например, более или менее удачными оказались ПФ, приводящие к известным уравнениям Перкуса — Йевики (ПЙ), сверхпереплетающихся цепей (СПЦ) и их модификациям. Другая состоит в том, что, выбирая какой-либо ПФ, заранее невозможно указать критерии применимости получающегося интегрального уравнения для РФР, так как  $F_1(\mathbf{r}|\psi)$  выражается через  $\psi$  и молекулярные функции распределения сложным образом [5]. Поэтому для решения проблемы выбора ПФ весьма актуальной является задача поиска достаточно простых приближенных соотношений между внешним полем  $\psi$  и плотностью  $\rho = N/V$ .

Такие соотношения могут быть найдены с помощью масштабного преобразования пространственных координат фазового пространства. Преобразование с масштабным фактором  $\kappa = (V/V_0)^{1/3} = (\rho_0/\rho)^{1/3}$  (индекс «0» относится к начальным или базисным значениям величин  $V$  и  $\rho$ ) позволило в [6, 7] развить вариант термодинамической теории возмущений, достаточно адекватно описывать теплофизические свойства плотных жидкостей. Следуя [6, 7], естественно предположить, что масштабное преобразование с масштабным фактором  $\kappa(\mathbf{r})$ , зависящим от пространственной переменной  $\mathbf{r}$ , соответствует в некотором приближении виртуальному изменению плотности:  $\rho_0 \rightarrow \rho(\mathbf{r})$ .

Установим это приближение и оценим границы его применимости. Для этого рассмотрим УФР большого канонического ансамбля при температуре  $T$  и объеме  $V$  [8]

$$F_1(\mathbf{r}_1) = \frac{E_1}{E} = \frac{1}{E} \sum_{N \geq 1} \frac{z^N}{(N-1)!} \int_V \dots \int_V D_N d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N, \quad (1)$$

где  $E$  — статистическая сумма

$$E = \sum_{N \geq 0} \frac{z^N}{N!} \int_V \dots \int_V D_N d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N,$$

$z$  — активность,  $D_N = D_N(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \exp\{-\beta U_N\}$ ,  $U_N = U_N(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$  — потенциальная энергия,  $\beta = 1/k_B T$ ,  $k_B$  — постоянная Больцмана. Совершив в (1) преобразование вида

$$\mathbf{r}_i \rightarrow \chi(\mathbf{r}_i) \mathbf{r}_i = \mathbf{r}_i + k(\mathbf{r}_i) \mathbf{r}_i, \quad (2)$$

получим

$$F_1[\chi(\mathbf{r}_1) \mathbf{r}_1] = \left\{ \sum_{N \geq 1} \frac{z^N}{(N-1)!} \int_V \dots \int_V D_N[\chi(\mathbf{r}_i) \mathbf{r}_i] \times \right. \\ \left. \times \prod_{i=2}^N d[\chi(\mathbf{r}_i) \mathbf{r}_i] \right\} / \left\{ \sum_{N \geq 0} \frac{z^N}{N!} \int_V \dots \int_V D_N[\chi(\mathbf{r}_i) \mathbf{r}_i] \prod_{i=1}^N d[\chi(\mathbf{r}_i) \mathbf{r}_i] \right\}. \quad (3)$$

Отметим, что в (2)  $k(\mathbf{r}_i) = \chi(\mathbf{r}_i) - 1$  — произвольная функция  $\mathbf{r}_i$ . При этом  $\chi(\mathbf{R}_i) = 1$ , если  $\mathbf{R}_i$  соответствует границам системы.

Преобразуем выражение (3), разложив  $D_N[\chi(\mathbf{r}_i) \mathbf{r}_i]$  в ряд Тейлора. Тогда, пренебрегая членами, содержащими  $\nabla k(\mathbf{r}_i)$  (приближение плавной неоднородности или локальное приближение), в первом порядке по  $k(\mathbf{r}_i)$  имеем

$$F_1[\chi(\mathbf{r}_1) \mathbf{r}_1] = E_1/E + a_1 - (E_1/E) a_2 + o(k(\mathbf{r}_1)), \quad (4)$$

где

$$a_1 = 3 \int_V F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) k(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 - \frac{\beta}{E} \sum_{N \geq 1} \frac{z^N}{(N-1)!} \times$$

$$\times \int_V \dots \int_V \sum_{i=1}^N D_N \nabla_i U_N k(\mathbf{r}_i) \mathbf{r}_i d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N,$$

$$a_2 = 3 \int_V F_1(\mathbf{r}_2) k(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 - \frac{\beta}{E} \sum_{N \geq 0} \frac{z^N}{N!} \int_V \dots \int_V \sum_{i=1}^N D_N \nabla_i U_N k(\mathbf{r}_i) \mathbf{r}_i d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N,$$

$F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  — парная функция распределения. Далее с учетом теоремы вириала для давления  $P$  и соотношения для изотермической сжимаемости  $\beta_T$  [8] из (4) получим

$$F_1[\chi(\mathbf{r}_1) \mathbf{r}_1] = F_1(\mathbf{r}_1) - 3k(\mathbf{r}_1) F_1(\mathbf{r}_1) [1 - \rho k_B T \beta_T] + 6\beta [P_1 - P] k(\mathbf{r}_1), \quad (5)$$

где  $P_1$  — давление во внешнем поле, создаваемое молекулой, закрепленной в точке  $\mathbf{r}_1$ .

Для оценки последнего слагаемого в (5) воспользуемся термодинамической теорией возмущений в каноническом ансамбле [9], согласно которой

$$P_1 = P - \frac{\partial}{\partial V} \langle U \rangle_1 + \frac{1}{2k_B T} \frac{\partial}{\partial V} [\langle U^2 \rangle_1 - \langle U \rangle_1^2].$$

где  $U$  — часть потенциальной энергии системы  $N$  молекул, рассматриваемая как возмущение, а  $\langle U \rangle_1$  означает усреднение в системе с закрепленной молекулой в точке  $\mathbf{r}_1$ . Учитывая эквивалентность ансамблей вдали от критической точки, пред-

полагая парную аддитивность энергии взаимодействия  $U_N = \sum_{i=2}^N \varphi_2(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_i|)$ , имеем

$$P_1 = P + O\left(\frac{\varepsilon}{k_B T} \frac{R_0^3}{V}\right). \quad (6)$$

Здесь  $R_0$  — характерный радиус действия сил между молекулами,  $\varepsilon$  — константа взаимодействия в потенциале  $\varphi_2(r) = \varepsilon \varphi_0(r/R_0)$ . Для короткодействующих потенциалов  $R_0^3/V \sim 1/N$ , поэтому (6) принимает вид

$$P_1 = P + O(1/N). \quad (7)$$

Интересно отметить, что если соответствующие оценки делать для жидкости с потенциалами взаимодействия  $\varphi_2(r > R_0) = -\varepsilon e^{-r/R_0}$ , приводящими к уравнениям состояния ван-дер-ваальсовского типа при  $R_0 \rightarrow \infty$ , то необходимо учесть, что в трехмерном пространстве  $\varepsilon \sim R_0^{-3}$ , и тогда снова получаем оценку (7).

Таким образом, результатом проведенного анализа является соотношение

$$F_1[\chi(\mathbf{r}_1)\mathbf{r}_1] - F_1(\mathbf{r}_1) = -3k(\mathbf{r}_1)F_1(\mathbf{r}_1)[1 - \rho k_B T \beta_T]. \quad (8)$$

Если рассматривать состояние, отвечающее плотной жидкости вдали от критической точки, то  $\rho k_B T \beta_T \ll 1$ , следовательно, вместо (8) имеем

$$(F_1[\chi(\mathbf{r}_1)\mathbf{r}_1]/F_1(\mathbf{r}_1)) - 1 = -3k(\mathbf{r}_1), \quad (9)$$

где множитель 3 связан с размерностью пространства  $d=3$ . Отсюда видим, что масштабное преобразование координатной части фазового пространства с масштабным фактором  $\chi(\mathbf{r}_i)$  в плотных средах с малой сжимаемостью (вдали от границы устойчивости — спинодали) в приближении в плавной неоднородности в первом порядке по  $\chi(\mathbf{r}_i) - 1$  соответствует изменению локальной плотности

$$F_1(\mathbf{r}_1)/F_1[\chi(\mathbf{r}_1)\mathbf{r}_1] = \chi^3(\mathbf{r}_1). \quad (10)$$

Действительно, с учетом того, что

$$\chi(\mathbf{r}_1) = \{F_1(\mathbf{r}_1)/F_1[\chi(\mathbf{r}_1)\mathbf{r}_1]\}^{1/3} = 1 - 1/3\alpha + O(\alpha^2),$$

где

$$\alpha = \{F_1[\chi(\mathbf{r}_1)\mathbf{r}_1] - F_1(\mathbf{r}_1)\}/F_1(\mathbf{r}_1),$$

из (10) получается соотношение (9). Далее выясним механизм использования найденного результата.

Обычно в методе функциональных разложений ПФ является аналитической функцией  $u = \beta\psi(r)$  и  $v = F_1(\mathbf{r}/\psi) - F_1(\mathbf{r}/0)$  [2], т. е.

$$\Phi[u, v] = \sum_{i,j=0}^{\infty} a_{ij} u^i v^j, \quad a_{ij} = \text{const}. \quad (11)$$

В этом случае теория первого порядка (когда в разложении ПФ оставляются свободный член и слагаемое, содержащее вариационную производную первого порядка) приводит к следующему выражению для прямой корреляционной функции (ПКФ)  $C(r)$ :

$$a_{10}C(r) = a_{00} + a_{01}[g_2(r) - 1] - \Phi[\varphi_2(r), g_2(r) - 1], \quad (12)$$

где  $h(r) = g_2(r) - 1$  — корреляционная функция. Отсюда следует, что выбор  $\Phi[u, v]$  фактически есть угадывание ПФК, так как  $a_{10}C(r)$  представляет собой ПФ без постоянной составляющей и линейного по  $v$  слагаемого (при замене  $\psi(r) = \varphi_2(r)$  и  $F_1(\mathbf{r}/\psi) = \rho g_2(r)$ ). При получении ПКФ (12) в функциональном разложении (11) отброшены слагаемые двух типов. Прежде всего это члены, содержащие производные от  $\psi(r)$  более высоких порядков вида

$$a_{10} \int \dots \int_V \frac{\delta^n \psi}{\prod_{i=1}^n \delta F_1(\mathbf{r}_i | \psi)} \Bigg|_{\psi=0} \prod_{i=1}^n h(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}|) d\mathbf{r}_i, \quad n \geq 2.$$

Пренебрежение такими слагаемыми означает отказ от учета многочастичных корреляций, существенных вблизи критической точки. Вторая группа опущенных членов, связанная с дальнейшим разложением суммы

$\sum_{i,j=1}^{\infty} a_{ij} u^i v^j$ , содержит вклады, имеющие большую величину при малых сжимаемостях.

Для того чтобы как-то исправить положение, произведем улучшение сходимости ряда  $v \sum_i a_{i1} u^i$  с помощью преобразования Куммера [10]

$$v \sum_i a_{i1} u^i = A + v \sum_i a_{i1} (u^i - u_0^i), \quad (13)$$

где  $A = v \sum_i a_{i1} u_0^i$ ,  $u_0^i$  — такая вспомогательная функция, что

$$(u - u_0)/u_0 = o(u_0). \quad (14)$$

Возникает вопрос, какую функцию надо брать при  $\psi(r) = \varphi_2(r)$  в качестве  $u_0^i$ . Можно было бы выбрать какой-нибудь модельный потенциал. Однако естественнее взять тот же самый потенциал, но только подвергнутый масштабному преобразованию, так как согласно вышеизложенному это соответствует изменению плотности. Очевидно условие (14) в случае плавных потенциалов выполняется при масштабном факторе  $\kappa$ , достаточно близком к единице. Тогда  $v \sum_i a_{i1} u_0^i$  будет соответствовать ПФ, вычисленному на той же изотерме, что (11), но при другой плотности. Причем сумма  $v \sum_i a_{i1} (u^i - u_0^i)$  будет при выполнении (14) сходиться быстрее, чем ряд (11). Поэтому в качестве производящего функционала  $\Phi$  разумно выбрать быстросходящийся хвост (13).

Таким образом, ПФ имеет вид

$$\Phi[F_1(\mathbf{r}|\psi), \psi] = \sum_i \beta a_{i1} [\psi^i(\kappa r) - \psi^i(r)] F_1(\mathbf{r}|\psi). \quad (15)$$

Использование метода Лебовитца — Перкуса (при учете в (15) только линейных членов  $\psi(\kappa r) - \psi(r)$ ) приводит к интегральному уравнению для РФР следующего вида:

$$g_2(r) \mathbf{M}_r \beta \varphi_2(r) + \mathbf{M}_r [g_2(r) - 1] - \rho \int g_2(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) [\mathbf{M}_{\mathbf{r}-\mathbf{r}'} \beta \varphi_2(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)] [g_2(r') - 1] d\mathbf{r}' = 0.$$

Данному уравнению соответствует ПКФ, удовлетворяющая дифференциальному уравнению

$$\mathbf{M}_r C(r) = -g_2(r) \mathbf{M}_r \beta \varphi_2(r), \quad (16)$$

где оператор  $\mathbf{M}_r = \exp\{(\kappa - 1) \mathbf{r} \nabla_r\} - 1$ .

Подобные соотношения были получены ранее в [11], но с несколько другим оператором  $\mathbf{M}_r$ , который соответствует  $\kappa = 0$ , что означает переход к бесконечно большой плотности. Легко показать, что ПКФ (16) с помощью теоремы сжимаемости, записанной в виде

$$\beta \left( \frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T \approx 1 - \rho \int C(r) dr,$$

для потенциала типа «мягких» сфер:  $\varphi_2(r) \sim r^{-n}$  дает уравнение Тэйта

$$\rho \left( \frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T = \frac{P + B(T)}{A(\kappa)}, \quad (17)$$

где  $B(T)$  — функция температуры,  $A(\kappa)$  — функция масштабного фактора. Выбор  $A(\kappa)$  можно осуществить из условия согласия (17) с экспериментом. Обычно значения  $A^{-1}$  для ряда жидкостей лежат в интервале от 7 до 12.

Укажем еще два возможных варианта ПФ, являющихся прямым следствием развиваемой теории. По аналогии с функционалами, приводящими к уравнениям ПИ

и СПЦ, построим  $\Phi$  в виде

$$\Phi_1[F_1(\mathbf{r}|\psi), \psi] = F_1(\mathbf{r}|\psi) \exp\{-\beta[\psi(\kappa\mathbf{r}) - \psi(\mathbf{r})]\} \quad (18)$$

и

$$\Phi_2 = \ln \Phi_1[F_1(\mathbf{r}|\psi), \psi]. \quad (19)$$

Сразу отметим, что при  $\kappa \rightarrow \infty$  из (18) следует ПФ в приближении ПЙ, а из (19) — функционал в приближении СПЦ. Применение же к ним метода функционального дифференцирования приводит соответственно к следующим выражениям для ПКФ:

$$C(r) - C(\tilde{r}) = g_2(r) [1 - \exp\{-\beta[\varphi_2(\kappa r) - \varphi_2(r)]\}] \quad (20)$$

и

$$C(r) - C(\tilde{r}) = g_2(r) - 1 - \ln g_2(r) + \beta[\varphi_2(\kappa r) - \varphi_2(r)], \quad (21)$$

а интегральные уравнения для РФР имеют вид

$$g_2(r) \exp\{-\beta[\varphi_2(\kappa r) - \varphi_2(r)]\} = g_2(\tilde{r}) - \rho \int ds [\exp\{-\beta[\varphi_2(\kappa s) - \varphi_2(s)]\} - 1] \times \\ \times g_2(s) [g_2(|\mathbf{r}-\mathbf{s}|) - 1], \quad (22)$$

$$\ln g_2(r) = g_2(\tilde{r}) - 1 + \beta[\varphi_2(\kappa r) - \varphi_2(r)] + \rho \int ds [g_2(|\mathbf{r}-\mathbf{s}|) - 1] [g_2(s) - \\ - 1 - \ln g_2(s) + \beta[\varphi_2(\kappa s) - \varphi_2(s)]]; \quad \tilde{r} = |\kappa \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|.$$

Если в (20)–(23) величина  $\kappa \gg 1$ , что соответствует переходу к малым плотностям ( $\rho \rightarrow 0$ ), то приходим к ПКФ приближений ПЙ и СПЦ и соответствующим им интегральным уравнениям для РФР. Если же в высокотемпературном приближении ( $\epsilon/k_B T \ll 1$ ,  $\epsilon$  — константа взаимодействия) перейдем к пределу  $\kappa \ll 1$ , что соответствует переходу к очень большим плотностям, то (20) и (22) приводят к интегральному уравнению для РФР, полученному ранее в [11, 12] в случае плотных жидкостей без достаточно строгого обоснования. В связи с этим отметим преимущество найденных интегральных уравнений для РФР, которое состоит в том, что они пригодны для описания термодинамических систем в более широком интервале температур и давлений.

### Список литературы

1. Крокстон К. Физика жидкого состояния. М.: Мир, 1978. 400 с.
2. Коваленко Н. П., Фишер И. Э. // Успехи физ. наук. 1972. Т. 108. № 3. С. 209.
3. Peters C. J., Lichtenthaler R. N. // Physica. A. 1989. V. 156. № 1. P. 417.
4. Percus J. K. // The equilibrium theory of classical Fluids/Ed. by H. L. Frisch, J. L. Lebowitz, W. A. Benjamin, Inc. N. Y.; Amsterdam, 1964. P. II-33.
5. Keller E. F., Keller J. B. // Phys. Rev. 1966. V. 142. № 1. P. 90.
6. Сысоев В. М. // Теорет. и матем. физика. 1983. Т. 55. № 2. С. 305.
7. Сысоев В. М. // Укр. физ. журн. 1980. Т. 25. № 1. С. 123.
8. Хилл Т. Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 485 с.
9. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М.: Изд-во АН СССР, 1964. 568 с.
10. Филтенгольц Г. М. Курс дифференциального и интегрального исчисления. М.: Наука, 1969. Т. 2. 800 с.
11. Сысоев В. М., Чалый А. В. // Изв. вузов. Физика. 1981. № 12. С. 43.
12. Лабинов М. С., Сысоев В. М., Чалый А. В. // Теплофизика высоких температур. 1982. Т. 20. № 6. С. 1194.

Тюменский государственный университет  
Киевский государственный университет  
им. Т. Г. Шевченко

Поступила в редакцию  
4.VI.1990

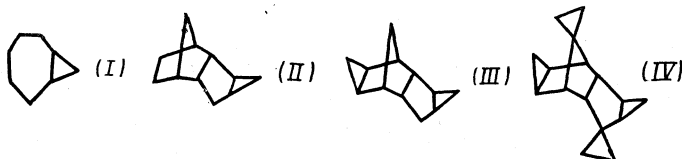
Лукьянова В. А., Тимофеева Л. П., Козина М. П.,  
Казижурчик И. В., Котельникова Т. А.

### ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

В водяном калориметре с изотермической оболочкой измерены энтальпии сгорания четырех полициклических углеводородов; для трех из них величины получены впервые, для одного уточнена. Вычислены энтальпии образования для жидкого и газообразного состояний.

Термохимические свойства би- и полициклических соединений, представляющие интерес для теоретических исследований и практики, мало изучены.

В настоящей работе экспериментально определены энтальпии сгорания ( $\Delta_c H^\circ$ ) и энтальпии образования ( $\Delta_f H^\circ$ ) следующих углеводородов: *цис*-бицикло[5,1,0]октана,  $C_8H_{14}$  (ж) (I); тетрацикло[6,2,1,0<sup>2,7</sup>,0<sup>3,5</sup>]ундекана,  $C_{11}H_{16}$  (ж) (II); пентацикло[6,3,1,0<sup>2,7</sup>,0<sup>3,5</sup>,0<sup>9,11</sup>]додекана,  $C_{12}H_{16}$  (ж) (III); диспиро{циклопропан-6,1'-пентацикло[6,3,1,0<sup>2,7</sup>,0<sup>3,5</sup>,0<sup>9,11</sup>]додекан-12,1''-циклопропана},  $C_{16}H_{20}$  (ж) (IV)



Данные по  $\Delta_c H^\circ$  исследованных углеводородов, за исключением I, в литературе отсутствуют.

*Экспериментальная часть.* Соединения II–IV синтезированы впервые [1, 2]. Образцы всех веществ очищены дистилляцией, а затем с помощью препаративной хроматографии. Чистота образцов определена хроматографически на газовых хроматографах «Хром-5» и ЛХМ-8Д с пламенно-ионизационным детектором, колонки 2500×3 мм и 5000×4 мм соответственно; жидкая фаза — «Apieson L» (5–15 масс.%) или ПЭГ-1500 на хроматоне Naw-DMCS. Чистота образцов (в образце IVб в качестве примесей — изомеры) и физико-химические характеристики исследуемых углеводородов приведены в табл. 1.

Углеводороды II–IV имеют эндо-сочленение норборнанового и циклопентанового фрагментов по отношению к которым циклопропановый фрагмент *экзо*-сочленен [1, 2].

Энергии сгорания измерены в водяных калориметрах с изотермической оболочкой по методике, изложенной в [3]. Энергетический эквивалент калориметрических систем (W) установлен по эталонной бензойной кислоте ( $-\Delta_c U = 26434,4$  Дж/г при стандартизованных условиях и 298,15 К).

Сжигаемые образцы жидких веществ помещали в ампулы из терилеиновой пленки толщиной 20 мкм. Начальное давление кислорода в бомбе составляло во всех

Таблица 1

Углеводород	Чистота, мол. %	M	$d_4^{20}$ , г·см <sup>-3</sup>	$T_{кип}$ , К	Углеводород	Чистота, мол. %	M	$d_4^{20}$ , г·см <sup>-3</sup>	$T_{кип}$ , К
I	100	110,1986	0,87	—	III	100	160,2584	1,04	378(15); 508(1013)
II	100	148,2474	0,98	354(13); 481(1013)	IVа	99,3	212,334	1,04	358(1); 543(1013)
					IVб	99,9			

*Примечание.* Величина  $d_4^{20}$  для I оценена по плотности родственных соединений. В скобках указано давление, гПа; M — молекулярная масса.

Результаты опытов по определению энергий сгорания соединений

Опыт	$m$ , г	$m'$ , г	$m''$ , г	$\Delta R_c$ , Ом	$W \cdot \Delta R_c$	$q_{\text{пл}}$	$q_{\text{Fe}}$	$q_{\text{HNO}_3}$	$A$ , %	$-\Delta_b U$ , Дж/г
I, $W = 62139,5 \pm 4,2$ Дж/Ом										
1	0,27943	0,01667	0,00497	0,214542	43331,90	282,48	36,43	3,14	99,73	46 201
2	0,27038	0,01579	0,00503	0,207563	42898,21	362,29	36,87	3,14	99,76	46 216
3	0,22597	0,01749	0,00541	0,175271	40891,55	401,29	39,66	3,43	99,70	46 233
4	0,30008	0,01893	0,00559	0,230803	44342,37	434,33	40,98	3,77	99,94	46 199
II, $W = 62139,5 \pm 4,2$ Дж/Ом										
5	0,29079	0,01591	0,00460	0,215248	43375,48	365,04	33,72	2,43	99,96	44 617
6	0,24370	0,01678	0,00518	0,181705	44291,20	385,00	37,97	2,43	99,96	44 587
7	0,20711	0,02050	0,00530	0,156859	9747,14	470,36	38,85	0,79	99,95	44 600
III, $W = 58434,6 \pm 7,5$ Дж/Ом										
8	0,34431	0,01227	—	0,266833	45592,49	281,52	—	0,79	99,94	44 466
9	0,30436	0,01358	—	0,237108	43855,50	311,58	—	1,05	—	44 496
10	0,16691	0,01289	—	0,132186	7723,96	295,75	—	0,21	99,84	44 503
IVa, $W = 58358,0 \pm 6,8$ Дж/Ом										
11	0,26351	0,01415	0,00484	0,207472	42107,48	324,66	35,48	3,76	99,92	44 566
12	0,26122	0,01247	0,00445	0,204871	41955,70	286,11	32,62	3,89	99,92	44 534
13	0,29908	0,01367	0,00418	0,234436	43681,22	313,65	30,64	4,98	99,92	44 576
IVб										
14	0,30486	0,01675	—	0,239416	43971,84	384,32	—	1,51	99,90	44 565
15	0,28385	0,01433	—	0,222551	42987,54	328,79	—	1,30	99,91	44 592

Примечание. Средние значения  $\Delta_b U$  для I (опыты № 1—3), II, III и IV соответственно равны —46 212(8), —44 601(9), —44 488(11) и —44 567(10) Дж/г, в скобках указано стандартное отклонение среднего.

**Энергии и энтальпии сгорания, энтальпии образования, испарения  
и энергии напряжения исследованных углеводородов при 298,15 К (кДж/моль)**

Угле- водо- род	$-\Delta_c U$ (ж)	$-\Delta_c H^\circ$ (ж)	$\Delta_f H^\circ$ (ж)	$\Delta_c H^\circ$	$\Delta_f H^\circ$ (г)	$E_H$	$E_H - \Sigma E_H^\Phi$
I	5090,7±2,2	5099,3±2,3	-49,6±2,3	43,5±0,8	-6,1±2,4	134,1	-8,2
II	6609,2±3,5	6619,1±3,6	3,8±3,6	55,2±0,5	59,0±3,6	210,2	2,2
III	7126,4±3,8	7136,3±3,9	127,5±3,9	58,0	185,5	331,9	8,4
IV	9458,7±3,9	9471,0±4,2	316,5±4,2	67,80±0,50	384,3±4,2	568,0	13,5

опытах 3,0 МПа. Для поджигания веществ использовали железную или платиновую проволоку, через которую пропускали электрический ток. Продукты сгорания анализируют на содержание в них CO<sub>2</sub> весовым методом (точность анализа 2·10<sup>-4</sup> г CO<sub>2</sub>) и CO (контроль с помощью индикаторных трубок ТУ 12.43.20-76, чувствительность анализа 6·10<sup>-6</sup> г СО). Сгорание веществ I–IV во всех опытах происходило без образования СО и сажи. Массу сгоревшего вещества рассчитывали по массе диоксида углерода, найденного в продуктах сгорания.

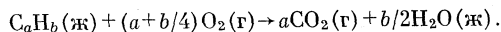
Результаты калориметрических опытов приведены в табл. 2. Приняты обозначения:  $W' = W + \Delta$ ;  $\Delta$  – поправка, учитывающая разность в теплоемкости конечных продуктов при сгорании бензойной кислоты и соединений I–IV:

Опыт	1–4	5	6	7	8,9	10	11, 12	13, 14	15
$\Delta$ , Дж/Ом	1,7	0,4	0,8	0,0	0,8	-2,1	-0,8	0,0	-0,4

$m$  – масса сгоревшего вещества, вычисленная по результатам определения CO<sub>2</sub> в продуктах сгорания (при расчете учтена масса диоксида углерода, образующегося при сгорании использованной в настоящей работе териленовой пленки: 2,2872±±0,0005 г CO<sub>2</sub> на 1 г пленки);  $m'$  – масса териленовой пленки,  $m''$  – масса сгоревшей железной проволоки, использованной для поджигания образца,  $\Delta R_c$  – подъем температуры в опыте, исправленный поправкой на теплообмен, Ом;  $W' \Delta R_c$  – общее количество выделившейся энергии, Дж;  $q_{пл}$ ,  $q_{Fe}$  и  $q_{HNO_3}$  (Дж) – соответственно поправки на энергии сгорания териленовой пленки ( $-\Delta_b U = 22944,2$  Дж/г), железной проволоки на Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $-\Delta_b U = 7330,1$  Дж/г [4]) и энергию образования 0,1 н. раствора HNO<sub>3</sub> из N<sub>2</sub>(г), O<sub>2</sub>(г) и H<sub>2</sub>O(ж) в калориметрической бомбе ( $\Delta_b U = -59,8$  кДж/моль).

Результаты определения массы CO<sub>2</sub> даны в виде отношения  $A$  (массы CO<sub>2</sub>, найденной в продуктах сгорания, к массе CO<sub>2</sub>, рассчитанной по массе углеводорода, взятого для сжигания). Для I получено несколько заниженное значение  $A$ , что могло быть обусловлено присутствием незначительного количества влаги. После дополнительной осушки образца с помощью молекулярных сит значение  $A$  повысилось до 99,94% (опыт № 4).

По средним значениям  $\Delta_b U$  для I–IV (табл. 2) с учетом поправки Уошберна и величин  $\Delta nRT$  рассчитаны величины  $\Delta_c U^\circ$  и  $\Delta_c H^\circ$  для реакции



При вычислении стандартных энтальпий образования  $\Delta_f H^\circ$  исследованных углеводородов использовали для жидкой H<sub>2</sub>O и газообразного CO<sub>2</sub> значения  $\Delta_f H^\circ$  (298,15 К), равные соответственно (кДж/моль): -285,83±0,04 и -393,51±0,13 [5].

Энтальпия испарения  $\Delta_v H^\circ$  для I взята по [6], для II получена прямыми калориметрическим измерением, для III – оценена по эмпирическому уравнению [7], для IV – определена на микрокалориметре Кальве<sup>1</sup>.

Погрешности выражены 95%-ным доверительным интервалом  $t_{0,005} \bar{s}/n^{1/2}$ , где  $n$  – количество измерений в каждой серии,  $\bar{s}$  – обобщенное стандартное отклонение ( $\bar{s} = 18,5$  Дж/г) [8]. В табл. 3 приведены величины  $\Delta_c U^\circ$ ,  $\Delta_c H^\circ$ ,  $\Delta_f H^\circ$  и энергии напряжения  $E_H$ .

*Обсуждение результатов.* Энтальпии сгорания для соединений II–IV получены впервые. Для углеводорода I энтальпия сгорания была измерена ранее [6]. Полученная нами величина ( $\Delta_c H^\circ = -5099,3 \pm 2,3$  кДж/моль) отличается от результатов рабо-

<sup>1</sup> Авторы благодарят Л. Л. Пащенко и В. П. Воробьеву за выполненные измерения  $\Delta_c H^\circ$  для II и IV.



ты [6] ( $\Delta_c H^\circ = -5088,6 \pm 2,5$  кДж/моль) на 10,7 кДж/моль, что лежит за пределами погрешностей измерений. Причина расхождения, как нам представляется, связана с различием в методике проведения опытов, состоящим в том, что в [6] не проводился анализ продуктов сгорания на  $\text{CO}_2$ . Расчет энергии сгорания I ( $\Delta_b U^\circ$ ) в работе [6] осуществлялся по массе образца, взятого для сжигания, а нами — по массе  $\text{CO}_2$ , найденного в продуктах сгорания. При этом наличие следов влаги в соединении I могло быть причиной заниженной по абсолютной величине  $\Delta_b U$  в работе [6]. Отметим также, что в шести опытах из девяти в [6] наблюдалось недогорание (следы сажи) и вводились поправки.

Энергии напряжения  $E_n$  углеводородов оценены по разности экспериментальных и рассчитанных значений  $\Delta_f H^\circ$  (г) с помощью аддитивных групповых вкладов [9]. Подробные сведения об оценке  $E_n$  даны в [10]. Значения  $E_n$  сопоставлены с величинами  $\Sigma E_n^\phi$ , полученными как сумма энергий напряжения (кДж/моль) циклических фрагментов ( $E_n^\phi$ ), составляющих молекулу: циклопропана (115,5); норборана (67,4); циклопентана (25,1) и циклогептана (26,8) [10]. Разность между  $E_n$  данных углеводородов и суммой  $E_n^\phi$  циклических фрагментов ( $\Sigma E_n^\phi$ ) невелика: от 2,2 до 13,5 кДж/моль (табл. 3). Это свидетельствует о том, что при конденсации и спиросоочленении трехчленного цикла с циклами средней величины не происходит существенных изменений их геометрических параметров.

### Список литературы

1. Казимирчик И. В., Лукин К. А., Борисенко А. А. и др. // Журн. орган. химии. 1982. Т. 18. № 3. С. 582.
2. Казимирчик И. В., Лукин К. А., Бебих Г. Ф. и др. // Там же. 1983. Т. 19. № 2. С. 253.
3. Козина М. П., Скуратов С. М., Штехер С. М. и др. // Журн. физ. химии. 1961. Т. 35. № 10. С. 2316.
4. Лебидов В. Я., Медведев В. А. // Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. 1984. № 3(47). С. 26.
5. CODATA Recommended Key Values for Thermodynamics/Ed. by J. D. Cox. D. D. Wagman, V. A. Medvedev N. Y.; L.: Hemisphere, 1989. 271 p.
6. Chang S.-J., McNally D., Shary-Tehrary S. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1970. V. 92. P. 3109.
7. Klages F. // Chem. Ber. 1949. V. 82. S. 358.
8. Олофсон Г., Ангус С., Армстронг Г. Т., Корнилов А. Н. // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 9. С. 2368.
9. Бенсон С. Термохимическая кинетика. М.: Мир, 1971. 308 с.
10. Козина М. П., Мاستрюков В. С., Мильвицкая Е. М. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 8. С. 1337.

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

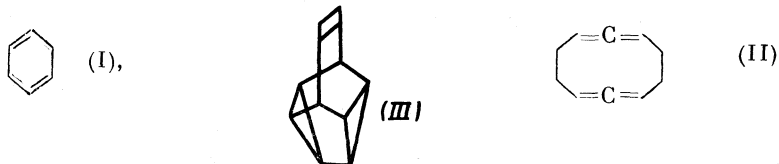
Поступила в редакцию  
20.VI.1990

Лукьянова В. А., Тимофеева Л. П., Козина М. П., Кирил В. Н.,  
Тараканова А. В.

### ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

В жидкостных калориметрах с изотермической оболочкой определены энергии сгорания трех ненасыщенных циклических углеводородов. Вычислены стандартные энтальпии образования.

Сложные ненасыщенные углеводороды мало исследованы термодинамически. В данной работе определены энергии сгорания ( $\Delta_c U^\circ$ ), вычислены энтальпии сгорания ( $\Delta_c H^\circ$ ) и образования ( $\Delta_f H^\circ$ ) 1,4-циклогексадиена,  $C_6H_8$  (I); 1,2,6,7-циклодека-тетраена,  $C_{10}H_{12}$  (II) и пентацикло-[4,4,0,0<sup>2,4</sup>0<sup>3,8</sup>0<sup>5,7</sup>]децена-9 (сноутена),  $C_{10}H_{10}$  (III)



*Экспериментальная часть.* Углеводород I получен восстановлением бензола по Берчу [1]. Методом препаративной ГЖХ очищен на хроматографе «Цвет-1» с пламенно-ионизационным детектором. При очистке использована колонка длиной 8 м, диаметром 8 мм, наполненная бутиратом триэтиленгликоля (5%) на хромсорбсе G, 353 К. Полученный образец содержал 99,8 мол.% основного вещества и 0,2 мол.% бензола (установлено с помощью специально проведенной градуировки детектора). По методу [2] получен углеводород II, очищен сублимацией. По данным ГЖХ анализа и ЯМР примесей в образце не обнаружено.

Из пентацикло-[4,4,0,0<sup>2,4</sup>0<sup>3,8</sup>0<sup>5,7</sup>]децена-9 (баскетена) перегруппировкой под действием нитрата серебра получен углеводород III [3]. После возгонки в вакууме при 1,3 кПа и 323–333 К образец III содержал две изомерные примеси: исходный баскетен и предположительно трицикло-[4,2,2,0<sup>2,5</sup>]декатриен-3,7,9 в равных количествах (всего 2,5 мол.%). В табл. 1 приведены чистота и плотности исследованных углеводородов.

Определение энергий сгорания проводили в прецизионных жидкостных калориметрах с изотермической оболочкой [5]. Энергетический эквивалент калориметров ( $W$ ) устанавливали по эталонной бензойной кислоте ( $-\Delta_c U = 26434,4$  Дж/г). Методика определений энергий сгорания та же, что в [5, 6].

Результаты калориметрических опытов приведены в табл. 2. Приняты обозначения:  $W' = W + \Delta$ ;  $\Delta$  — поправка, учитывающая различие в суммарной теплоемкости конечных продуктов сгорания бензойной кислоты и соединений I–III:

Опыт	1,5	2,4	3,8	6	7	9	10–13	14, 15	16
$\Delta$ , Дж/Ом	-0,7	-0,6	-0,4	0,6	-1,1	-1,7	-0,8	-1,2	-0,8

Таблица 1

#### Чистота и физико-химические константы углеводородов

Углеводород	$M$	Чистота, мол.%	$d_4^{25}$ , г/см <sup>3</sup>	$T_{кип}$ (пл), К
I (ж)	80,130	99,8 (ГЖХ)	0,849	359 (100,3 кПа)
II (тв.)	132,2048	100,0 (ГЖХ, ЯМР)	1,09	309
III (тв.)	130,189	97,5 (ГЖХ)	1,09	331,5

*Примечание.* В скобках указан метод определения; в III примесями были изомеры. Для II приведено значение плотности, определенное из данных рентгеноструктурных исследований при 20° С, для III плотность принята равной плотности адамантана [4];  $M$  — молекулярная масса.

Результаты опытов по определению энергий сгорания

Опыт	m, г	m', г	m'', г	$\Delta R_c$ , Ом	W' $\Delta R_c$	q <sub>пл</sub>	qFe	qHNO <sub>3</sub>	A, %	$-\Delta_b U$ (298 K), Дж/г
I, W = 62163,8 ± 10,0 Дж/Ом; C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> (ж) + 8O <sub>2</sub> (г) → 6CO <sub>2</sub> (г) + 4H <sub>2</sub> O(ж)										
1	0,13140	0,01644	0,00447	0,100337	6237,26	376,51	30,57	0,58	100,04	44 467
2	0,17542	0,01748	0,00426	0,132379	8229,10	401,29	31,23	0,58	99,92	44 442
3	0,20184	0,04271	0,00482	0,160887	10001,28	979,95	35,33	0,88	100,00	44 516
4	0,16675	0,01396	0,00476	0,125044	7773,14	320,30	34,89	0,88	100,06	44 480
5	0,12589	0,01068	0,00423	0,094627	5882,31	245,04	31,01	0,88	—	44 526
6	0,32438	0,01576	0,00475	0,238944	14853,81	361,60	34,82	0,59	100,01	44 567
7	0,18441	0,04123	0,00450	0,147983	9199,02	945,99	32,98	1,51	99,90	44 567
8	0,21237	0,04335	0,00477	0,168605	10481,06	994,63	34,96	1,51	99,99	44 498
II, W = 62130,7 ± 7,9 Дж/Ом; C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> (тв) + 13O <sub>2</sub> (г) → 10CO <sub>2</sub> (г) + 6H <sub>2</sub> O(ж)										
9	0,25525	0,02107	0,00439	0,192614	11966,73	483,43	32,48	4,06	99,90	44 846
10	0,31804	0,02142	0,00465	0,238055	14790,33	491,46	34,08	2,01	100,05	44 846
11	0,31228	0,01914	0,00499	0,232937	14472,35	438,46	36,58	4,31	99,98	44 809
12	0,30182	0,01778	—	0,224519	13949,34	407,95	—	3,18	99,96	44 855
13	0,30166	0,01822	—	0,224603	13954,56	418,04	—	3,77	100,06	44 861
III, W = 54236,8 ± 13,4 Дж/Ом; C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> (тв) + 12,5O <sub>2</sub> (г) → 10CO <sub>2</sub> (г) + 5H <sub>2</sub> O(ж)										
14	0,14500	0,01857	—	0,123011	6671,58	425,99	—	1,38	99,88	43 064
15	0,14389	0,02069	—	0,123063	6674,40	475,14	—	1,47	99,88	43 075
16	0,16481	0,02221	—	0,140338	7611,37	510,04	—	1,63	99,93	43 078

Примечание. Средние значения  $\Delta_b U$  для I, II и III соответственно равны —44 508(16), —44 843(9) и —43 072(4) Дж/г; в скобках указано стандартное отклонение среднего.

**Энергии сгорания, энтальпии сгорания и образования, испарения  
и сублимации при 298,15 К (кДж/моль)**

Углеводород	$-\Delta_b U$	$-\Delta_c U^\circ$	$-\Delta_c H^\circ$
I (ж)	3567,1±3,0	3565,5±3,0	3570,5±3,0
II (тв.)	5928,3±3,5	5925,5±3,5	5932,9±3,5
III (тв.)	5605,2±3,0	5602,2±3,0	5608,4±3,0

Углеводород	$\Delta_f H^\circ$	$\Delta_{v,s} H^\circ$	$\Delta_f H^\circ$ (г)
I (ж)	66,1±3,1	34,3	100,4±3,1
II (тв.)	282,8±3,8	173,3±0,4	356,1±3,8
III (тв.)	244,2±3,3	—	—

*Примечание.* Для I величина  $\Delta_{vH}$  дана при 308 К в работе [10], пересчитана нами к 298 К с помощью уравнения Фиштайна [11]. Величина  $\Delta_s H^\circ$  (II) измерена в микрокалориметре Кальве В. П. Воробьевой, за что авторы выражают ей благодарность.

$m$  — масса сгоревшего образца, вычисленная по результатам определения  $\text{CO}_2$  в продуктах сгорания;  $m'$  — масса териленовой пленки,  $m''$  — масса сгоревшей железной проволоки, использованной для поджигания образца;  $\Delta R_c$  — подъем температуры в опыте, исправленный поправкой на теплообмен, Ом;  $W \cdot \Delta R_c$  — общее количество выделенной энергии, Дж;  $q_{\text{пл}}$ ,  $q_{\text{Fe}}$  и  $q_{\text{HNO}_3}$  (Дж) — соответственно поправки на энергии сгорания териленовой пленки ( $-\Delta_b U = 22944,2$  Дж/г)<sup>1</sup>, железной проволоки до  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $-\Delta_b U = 7330,1$  Дж/г) и энергию образования 0,1 н. раствора  $\text{HNO}_3$  из  $\text{N}_2$  (г),  $\text{O}_2$  (г) и  $\text{H}_2\text{O}$  (ж) в калориметрической бомбе ( $-\Delta_b U = 52,8$  кДж/моль).

В продуктах сгорания определяли количество  $\text{CO}_2$  (точность анализа  $2 \cdot 10^{-4}$  г  $\text{CO}_2$ ) и контролировали отсутствие  $\text{CO}$  с помощью индикаторных трубок (чувствительность  $6 \cdot 10^{-6}$  г  $\text{CO}$ ).

Результаты определения массы  $\text{CO}_2$  даны в виде отношения  $A$  (массы диоксида углерода, найденного в продуктах сгорания, за вычетом  $\text{CO}_2$ , образовавшегося при сгорании териленовой пленки)<sup>2</sup>, к массе  $\text{CO}_2$ , рассчитанной из навески образца).

Наличие примесей в углеводородах I, III учитывалось введением поправок к средним значениям  $\Delta_b U$ . Поправка на содержание в I бензола составила  $-0,6$  кДж/моль; энергия его сгорания принята по [7]. В случае углеводорода III величина  $\Delta_b U$  для одной из изомерных примесей — баскетена — была определена по двум опытам ( $-\Delta_b U = 5760,9 \pm 22,8$  кДж/моль). Энергия сгорания второго изомера — трицикло-[4,2,2,0<sup>2,5</sup>]декатриена-3,7,9 оценена по вкладам [8] для газообразного состояния; для твердой фазы энергии сгорания ( $-\Delta_b U$  (тв.) = 5633 кДж/моль) вычислена с использованием энтальпии сублимации адмантана [7]. Величина поправки к  $\Delta_b U$  (III) составила  $-2,3$  кДж/моль.

По полученным значениям  $\Delta_b U$  с учетом поправки Уошберна и  $\Delta_l RT$  вычислены  $\Delta_c U^\circ$ ,  $\Delta_c H^\circ$  и  $\Delta_f H^\circ$  для исследованных углеводородов (табл. 3). При расчете энтальпий образования использованы значения  $\Delta_f H^\circ$  (298,15 К), равные  $-393,51 \pm 0,13$  и  $-285,83 \pm 0,04$  кДж/моль для  $\text{CO}_2$  (г) и  $\text{H}_2\text{O}$  (ж) соответственно. Погрешности величин выражены доверительным интервалом с вероятностью 95%.

*Обсуждение результатов.* Энтальпии сгорания и образования всех исследованных веществ определены впервые. Представляет интерес получение оценки  $\Delta_f H^\circ$  (I, г) из данных по энтальпии гидрирования I в растворе  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $\Delta_f H^\circ$  (I) =  $-225,5 \pm 1,4$  кДж/моль [12]) и энтальпии образования циклогексана [7]. Оценочная

<sup>1</sup> При сжигании III использовались другие образцы пленки с энергиями сгорания:  $-\Delta_b U = 22939,6$  Дж/г (опыт 14) и  $-\Delta_b U = 22964,7$  Дж/г (опыты 15 и 16).

<sup>2</sup> Количество  $\text{CO}_2$  на 1 г пленки, используемой для герметизации исследуемых веществ, составляет  $2,2872 \pm 0,0005$  г (I, II),  $2,2835 \pm 0,0005$  г (III, опыт 14) и  $2,2879 \pm 0,0004$  г (III, опыты 15, 16).

величина  $\Delta_f H^\circ$  (I, г) без учета различий в энтальпиях растворения 1,4-циклогексадиена и циклогексана в уксусной кислоте составляет 102,1 кДж/моль, что в пределах погрешности совпадает с экспериментально определенной (100,4±3,1 кДж/моль). С использованием значения  $\Delta_f H^\circ$  (1,3-циклогексадиен, г) = 106,2±0,9 кДж/моль [7] вычислена энтальпия изомеризации 1,3- в 1,4-циклогексадиен (-5,8±3,2 кДж/моль).

#### Список литературы

1. Krapcho A. P., Bothaer-Bu A. A. // J. Amer. Chem. Soc. 1959. V. 81. № 14. P. 3658.
2. Skatteböl L. // Acta Chem. Scand. 1963. V. 17. P. 1683.
3. Dauben W. G., Schallhorn Ch. H., Whalen D. L. // J. Amer. Chem. Soc. 1971. V. 93. № 6. P. 1446.
4. Butler R. S., Carson A. S., Laye P. G., Stelle W. V. // J. Chem. Thermodyn. 1971. V. 3. P. 277.
5. Козина М. П., Тимофеева Л. П., Лукьянова В. А. и др. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 5. С. 1203.
6. Козина М. П., Скуратов С. М., Штегер С. М. и др. // Там же. 1961. Т. 35. № 10. С. 2316.
7. Pedley J. B., Naylor R. D., Kirby S. P. // Thermochemical Data of Organic Compounds. Second Edition. L.; N. Y., 1986. P. 759.
8. Бенсон С. Термохимическая кинетика. М.: Мир, 1971.
9. CODATA Recommended Key Values for Thermodynamics/Ed. by J. D. Cox, D. D. Wagman, V. A. Medvedev. N. Y.: L.: Hemisphere, 1989. 271 p.
10. Letcher T. M., Marsicano F. // J. Chem. Thermodyn. 1974. V. 6. № 5. P. 509.
11. Fishtine S. H. // Ind. Eng. Chem. 1963. V. 55. № 4. P. 20.
12. Turner R. B., Mallon B. J., Tichy M. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1973. V. 95. P. 8605.

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

Поступила в редакцию  
20.VI.1990

УДК 536.63:541.11

© 1991 г.

**Шейман М. С., Рабинович И. Б., Нистратов В. П., Смирнова Н. Н.,  
Камелова Г. П., Климов К. Н., Зорин А. Д.**

#### НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ТРИПРОПИЛАЛЮМИНИЯ И ДИИЗБУТИЛГИДРИДА АЛЮМИНИЯ

В вакуумном адиабатическом калориметре изучена температурная зависимость теплоемкости трипропилалюминия в области 5–303 К и диизобутилгидрида алюминия в области 14–327 К. Определены температуры стеклования, рассчитаны термодинамические функции этих соединений во всей изученной области температур. Оценена нулевая энтропия, рассчитаны стандартные энтропия и энергия Гиббса образования изученных веществ при 298,15 К.

Надежные данные о термодинамических свойствах элементоорганических соединений необходимы для проведения термодинамического анализа практически важных процессов получения из них чистых металлов, металлооксидов, полупроводниковых и других соединений. В связи с этим в данной работе впервые изучена температурная зависимость изобарной теплоемкости и рассчитаны термодинамические функции трипропилалюминия (I) в области 5–303 К и диизобутилгидрида алюминия (II) в области 14–327 К.

*Экспериментальная часть.* Образцы изученных веществ были очищены от примесей в вакуумной ректификационной колонне, и по данным хроматографического и масс-спектрометрического анализов, содержание их было не больше 0,1 мол. %.

Определение теплоемкости проводили в установках с вакуумным адиабатическим калориметром и автоматическим поддержанием адиабатических условий. Используемая аппаратура, методика измерений, расчетов и калибровки, описанные в [1, 2],

Экспериментальные значения теплоскости трипропилалюминия и диизобутилгидрида алюминия, Дж/(моль·К)

Т, К	С <sub>p</sub>	Т, К	С <sub>p</sub>	Т, К	С <sub>p</sub>	Т, К	С <sub>p</sub>	Т, К	С <sub>p</sub>	Т, К	С <sub>p</sub>	Т, К	С <sub>p</sub>										
трипропилалюминий																							
серия 1			серия 3			серия 6			серия 9			серия 4											
5,05	0,889	81,49	109,1	134,84	169,1	246,59	302,0	91,26	108,4	146,31	217,9	5,64	1,181	84,20	112,4	143,14	181,5	255,04	305,6	93,68	110,9	148,76	231,4
6,22	1,479	87,41	115,8	146,15	191,0	259,21	308,7	96,03	113,8	151,56	232,4	6,79	1,735	90,89	120,2	147,96	205,2	263,32	309,5	98,46	116,9	154,34	233,5
7,73	2,241	94,41	124,3	149,84	243,2	271,44	312,1	98,46	116,9	157,28	234,5	8,46	2,799	98,33	128,8	149,25	239,3	275,42	318,9	101,28	119,6	163,53	237,5
9,99	3,970	102,48	133,2	151,27	257,4	275,97	318,6	104,28	119,6	166,60	239,2	12,37	5,820	106,52	137,6	153,23	256,8	279,91	321,8	103,46	121,5	169,74	240,3
13,79	7,272	110,45	142,0	155,19	258,3	283,83	325,4	105,60	124,4	172,95	241,7	15,04	9,030	114,28	146,3	157,15	258,5	287,68	329,5	107,88	127,3	177,40	243,6
серия 2			серия 4			серия 7			серия 10			серия 5											
19,32	16,03	124,42	154,0	162,18	259,7	291,49	333,8	107,88	127,3	177,40	243,6	22,95	22,23	125,36	158,6	162,18	259,7	295,29	338,3	111,23	130,2	181,07	245,9
24,45	24,79	129,87	163,4	167,37	274,5	299,06	341,6	109,25	130,2	184,99	249,9	26,90	28,69	130,73	163,4	169,37	277,6	302,77	346,2	115,25	134,2	188,86	250,6
30,73	34,90	135,24	172,2	172,21	288,5	307,37	354,2	111,23	134,2	192,69	253,3	35,24	42,74	138,02	172,2	172,21	288,5	312,1	354,2	117,79	139,8	192,69	253,3
40,25	50,79	147,32	258,3	180,75	296,2	320,73	377,2	117,79	139,8	196,67	253,7	45,84	59,38	148,04	268,1	180,75	296,2	318,9	377,2	120,34	142,5	196,67	253,7
50,58	67,31	164,69	262,0	184,01	269,8	201,38	276,6	120,34	142,5	201,38	276,6	55,48	74,04	168,61	266,8	184,01	269,8	205,78	277,2	122,80	145,7	201,38	276,6
59,92	80,63	172,50	265,3	187,79	270,2	214,44	282,4	122,80	145,7	205,78	277,2	64,41	86,55	176,36	268,1	187,79	270,2	218,73	284,5	125,44	148,1	205,78	277,2
68,93	92,61	180,20	268,1	191,56	273,1	222,98	286,6	125,44	148,1	209,06	280,2	73,37	98,13	184,01	269,8	191,56	273,1	227,21	288,5	127,83	151,4	209,06	280,2
78,21	104,5	187,79	270,2	195,31	274,1	230,73	296,2	127,83	151,4	211,38	282,4	81,49	109,1	191,0	268,1	195,31	274,1	233,32	296,2	129,83	154,6	211,38	282,4
диизобутилгидрид алюминия																							
серия 1			серия 2			серия 3			серия 4			серия 5											
19,32	16,03	124,42	154,0	162,18	259,7	291,49	333,8	107,88	127,3	177,40	243,6	22,95	22,23	125,36	158,6	162,18	259,7	295,29	338,3	111,23	130,2	181,07	245,9
24,45	24,79	129,87	163,4	167,37	274,5	299,06	341,6	109,25	130,2	184,99	249,9	26,90	28,69	130,73	163,4	169,37	277,6	302,77	346,2	115,25	134,2	188,86	250,6
30,73	34,90	135,24	172,2	172,21	288,5	307,37	354,2	111,23	134,2	192,69	253,3	35,24	42,74	138,02	172,2	172,21	288,5	312,1	354,2	117,79	139,8	192,69	253,3
40,25	50,79	147,32	258,3	180,75	296,2	320,73	377,2	117,79	139,8	196,67	253,7	45,84	59,38	148,04	268,1	180,75	296,2	318,9	377,2	120,34	142,5	196,67	253,7
50,58	67,31	164,69	262,0	184,01	269,8	201,38	276,6	120,34	142,5	201,38	276,6	55,48	74,04	168,61	266,8	184,01	269,8	205,78	277,2	122,80	145,7	201,38	276,6
59,92	80,63	172,50	265,3	187,79	270,2	214,44	282,4	122,80	145,7	205,78	277,2	64,41	86,55	176,36	268,1	191,56	273,1	218,73	284,5	125,44	148,1	205,78	277,2
68,93	92,61	180,20	268,1	191,56	273,1	222,98	286,6	125,44	148,1	209,06	280,2	73,37	98,13	184,01	269,8	195,31	274,1	227,21	288,5	127,83	151,4	209,06	280,2
78,21	104,5	187,79	270,2	195,31	274,1	230,73	296,2	127,83	151,4	211,38	282,4	81,49	109,1	191,0	268,1	195,31	274,1	233,32	296,2	129,83	154,6	211,38	282,4

Таблица 1 (окончание)

Т, К	Ср	Т, К	Ср	Т, К	Ср	Т, К	Ср	Т, К	Ср	Т, К	Ср			
диэобутилгидрид алюминия														
серия 7			серия 9			серия 11			серия 13			серия 14		
276,58	306,6	264,63	294,1	62,97	75,52	78,81	93,79	26,10	28,20	26,10	28,20	26,10	28,20	
279,88	308,2	264,79	296,8	64,96	78,06	81,01	96,89	28,07	30,91	28,07	30,91	28,07	30,91	
283,17	310,9	268,27	299,4	67,77	81,56	83,73	100,7	30,17	33,97	30,17	33,97	30,17	33,97	
		271,03	302,0	70,98	83,15	86,38	103,2	32,44	37,19	32,44	37,19	32,44	37,19	
				74,47	88,71	89,07	105,9	34,96	41,08	34,96	41,08	34,96	41,08	
				77,45	92,41			37,60	44,61	37,60	44,61	37,60	44,61	
серия 8			серия 10			серия 12			серия 14			серия 14		
235,16	275,0	285,98	313,1	301,96	324,6	14,79	11,36	43,05	51,37	43,05	51,37	43,05	51,37	
238,88	277,1	289,62	316,4	305,60	326,6	15,65	12,59	46,04	55,22	46,04	55,22	46,04	55,22	
242,58	279,5	293,47	318,4	309,21	330,2	17,07	14,82	49,18	59,22	49,18	59,22	49,18	59,22	
246,25	282,4	297,42	321,5	309,21	330,2	18,72	16,70	52,09	63,29	52,09	63,29	52,09	63,29	
249,89	285,0	297,42	321,5	312,03	330,9	19,99	19,00	55,24	66,35	55,24	66,35	55,24	66,35	
253,50	287,7			317,04	333,2	21,22	20,95	58,47	70,27	58,47	70,27	58,47	70,27	
257,09	290,5			324,24	337,2	22,73	23,19	61,13	73,27	61,13	73,27	61,13	73,27	
				327,34	338,9	24,36	25,56							

Термодинамические функции изученных веществ  $C_p$  и  $S^\circ(T) - S^\circ(0)$   
в Дж/(моль·К);  $H^\circ(T) - H^\circ(0)$  и  $G^\circ(T) - G^\circ(0)$  в кДж/моль

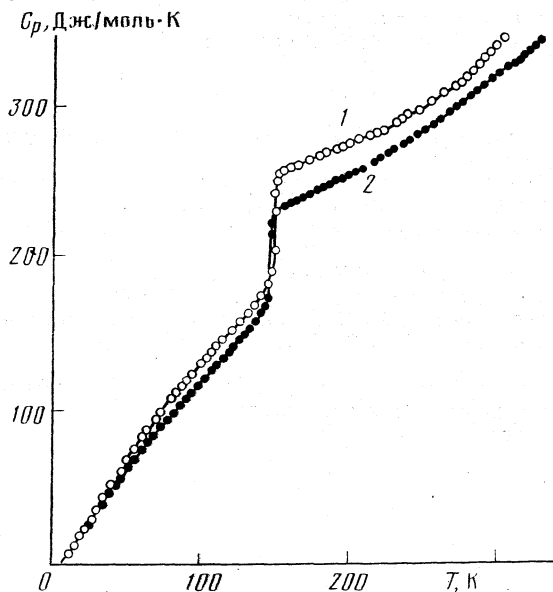
$T, K$	$C_p$	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$	$S^\circ(T) - S^\circ(0)$	$-[G^\circ(T) - G^\circ(0)]$
трипропилалюминий				
5	0,9617	0,001635	0,5016	0,000873
10	3,800	0,01272	1,918	0,00646
20	16,70	0,1074	7,975	0,0521
30	33,50	0,3583	17,94	0,1799
40	50,35	0,7770	29,87	0,4178
50	66,30	1,360	42,81	0,7805
60	80,25	2,093	56,14	1,275
70	94,00	2,966	69,57	1,904
80	107,0	3,970	82,96	2,667
90	118,8	5,099	96,24	3,563
100	130,4	6,345	105,4	4,595
110	141,8	7,707	122,3	5,746
120	152,4	9,178	135,1	7,034
130	163,4	10,75	147,7	8,451
140	175,8	12,45	106,3	9,992
150	248,3	14,39	173,6	11,65
160	259,8	16,95	190,3	13,50
170	263,8	19,57	206,1	15,47
180	267,7	22,23	221,2	17,59
190	271,7	24,92	235,8	19,88
200	275,8	27,66	250,0	22,34
210	280,3	30,44	263,4	24,87
220	285,1	33,27	276,6	27,58
230	290,3	36,15	289,4	30,41
240	295,9	39,08	301,9	33,38
250	301,8	42,07	314,1	36,46
260	307,7	45,12	326,0	39,64
270	314,3	48,22	337,8	42,99
280	321,8	51,40	349,3	46,40
290	331,4	54,67	360,8	49,96
298,15	340,5	57,40	370,1	52,94
300	342,6	58,03	372,7	53,63
диизобутилгидрид алюминия				
5	1,491	0,002586	1,052	0,002674
10	5,366	0,01892	3,153	0,01261
20	19,05	0,1371	10,80	0,07890
30	33,90	0,4021	21,34	0,2381
40	47,61	0,8113	33,02	0,5095
50	60,08	1,350	44,98	0,8990
60	71,98	2,011	57,01	1,410
70	83,95	2,791	69,01	2,040
80	95,70	3,689	80,98	2,789
90	107,2	4,704	92,92	3,659
100	118,0	5,830	104,5	4,620
110	128,8	7,064	116,5	5,751
120	139,3	8,405	128,2	6,979
130	150,1	9,885	139,8	8,319
140	165,0	11,43	151,4	9,766
150	232,0	13,42	165,1	11,34
160	235,7	15,76	180,2	13,07
170	240,2	18,14	194,7	14,96
180	245,1	20,56	208,5	16,97
190	250,2	22,79	220,6	19,12



$T, K$	$C_p$	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$	$S^\circ(T) - S^\circ(0)$	$-[G^\circ(T) - G^\circ(0)]$
диизобутилгидрит алюминия				
200	255,6	25,32	233,5	21,38
210	261,0	27,90	246,1	23,78
220	266,4	30,54	258,4	26,31
230	272,1	33,23	270,4	28,96
240	278,2	35,98	282,1	31,72
250	285,0	38,79	293,6	34,61
260	292,4	41,68	304,9	37,59
270	300,7	44,65	316,1	40,70
280	308,8	47,69	327,2	43,93
290	216,1	50,82	338,1	47,23
298,15	321,7	53,42	347,0	50,04
300	323,2	54,01	349,0	50,69
310	329,4	57,28	359,7	54,23
320	334,9	60,60	370,3	57,90
330	340,4	63,97	380,6	61,63

позволяли измерять теплоемкость веществ с погрешностью  $\sim 1,5\%$  ниже 10 К,  $0,5\%$  между 10 и 30 К и  $0,2\%$  выше 30 К.

*Обсуждение результатов.* Экспериментальные значения теплоемкости изученных веществ приведены в табл. 1. На кривых  $C_p = f(T)$  для I и II (рисунок) в интервалах 142–152 и 142–148 К соответственно имеются четко выраженные аномалии (резкие подъемы  $C_p$ , составляющие 68,0 Дж/(моль·К) или 36,3% для I и 57,6 Дж/(моль·К) или 33,4% для II), обусловленные расстеклованием этих соединений. Получить их в кристаллическом состоянии в условиях калориметра не удалось, даже при скорости охлаждения меньшей 0,001 К/с они стекловались. Температуры стекло-



Температурные зависимости теплоемкости трипропилалюминия (1) и диизобутилгидрида алюминия (2)

Стандартные значения энтропии и функций образования  $\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$  и  $\text{AlH}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ 

Вещество	$S^\circ$ (ж)	$-\Delta_f S^\circ$ (ж)	$-\Delta_f H^\circ$ (ж) [4]	$\Delta_f G^\circ$ (ж)
	Дж/(моль·К)		кДж/моль	
$\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$	$384,4 \pm 2,4$	$1063,4 \pm 3,0$	$288,7 \pm 12,6$	$28,4 \pm 12,7$
$\text{AlH}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$	$361,4 \pm 2,5$	$952,3 \pm 3,2$	$401,7 \pm 16,7$	$-117,6 \pm 16,8$

вания ( $T_g$ ), определенные по излому графика  $S=f(T)$ , равны  $149,0 \pm 0,3$  (I) и  $144,5 \pm 0,3$  К (II).

Для расчета термодинамических функций кривую  $C_p=f(T)$  для I экстраполировали от 5 до 0 К по уравнению  $C_p=3,85 \cdot 10^{-2} \cdot T^2$ , подобранному по экспериментальным данным о теплоемкости вещества в интервале 5–15 К. Экстраполяцию кривой теплоемкости II от 14 до 0 К проводили по методу Келли – Паркса, по уравнению  $C_p=C_{p,0}(A+BT)$ , где  $C_{p,0}$  – теплоемкость I. Коэффициенты  $A=1,68$  и  $B=0,26$  подобраны по данным о теплоемкости обоих веществ в интервале 15–25 К. Расчет  $H^\circ(T)-H^\circ(0)$  и  $S^\circ(T)-S^\circ(0)$  проводили интегрированием кривых  $C_p=f(T)$  и  $C_p=f(\ln T)$  соответственно. Функция  $G^\circ(T)-G^\circ(0)$  рассчитана по данным об энтальпии и энтропии. Результаты расчета термодинамических функций изученных веществ приведены в табл. 2.

Рассчитали также стандартные энтропии и функцию Гиббса образования изученных соединений при 298,15 К. При этом использовали величины абсолютной энтропии простых веществ (алюминия, углерода и водорода), приведенные в [3] и величины стандартной энтальпии образования соединений алюминия из работы [4]. Для расчета абсолютной энтропии изученных веществ при 298,15 К были оценены их нулевые энтропии. При этом принято, что значение  $S^\circ(0)$  весьма близко к величине конфигурационной энтропии [5, 6], которая рассчитывалась, согласно [5], из калориметрических данных по скачку теплоемкости при температуре стеклования и самой величине  $T_g$ . Полученные значения нулевой энтропии для I и II равны  $17,0 \pm 1,5$  и  $14,4 \pm 1,5$  Дж/(моль·К) соответственно. С учетом этих величин рассчитаны значения абсолютных стандартных энтропий, а также энтропии и функции Гиббса образования I и II при 298,15 К, приведенные в табл. 3.

## Список литературы

1. Рабинович И. Б., Шейман М. С., Нистратов В. П. и др. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 10. С. 2414.
2. Лебедев Б. В., Лягзов В. Я. // Термодинамика органических соединений. Горький, 1976. Вып. 5. С. 89.
3. Термические константы веществ/Под ред. В. П. Глушко: ВИНТИ, 1965, 1970, 1971. Вып. 1, 4, 5.
4. Тельной В. И., Рабинович И. Б. // Успехи химии. 1980. Т. 49. № 7. С. 1137.
5. Adam G., Gibbs J. H. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. P. 139.
6. Лебедев Б. В., Рабинович И. Б., Евстратов А. А., Рыжлевская М. С. // Тр. по химии и хим. технологии. Горький, 1975. Вып. 4. С. 27.

Научно-исследовательский институт химии  
при Горьковском государственном университете  
им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию  
28.VI.1990

Кужель Л. М., Михаленко И. И., Ягодосский В. Д.

## АДСОРБЦИЯ ВОДОРОДА НА НИКЕЛЬ-СЕРЕБРЯНЫХ ПЛЕНКАХ

По зависимости скорости адсорбции водорода от заполнения поверхности никеля серебром установлено увеличение числа адсорбционных центров никеля. Показано, что скорость десорбции и энергия активации десорбции  $H_2$  увеличиваются для никель-серебряных пленок по сравнению с никелевыми. Обнаружено увеличение энергии активации электропроводности и снижение температуры Кюри – Вейсса после нанесения серебра на поверхность никеля.

Ранее [1, 2] было изучено влияние малых количеств хемосорбированного углерода, кислорода, а также серы [3] на электронное состояние поверхности, адсорбционные и каталитические свойства металлов. В связи с широким использованием биметаллических каталитических систем [4] представлялось интересным исследовать действие другого типа модификатора – металла, нанесенного на поверхность другого металла, на адсорбционные характеристики последнего.

В данной работе изучали адсорбцию и десорбцию  $H_2$  на никель-серебряных пленках (система, не образующая сплава); цель работы – получение сведений о влиянии нанесенного серебра на адсорбционные характеристики никеля по отношению к водороду.

*Экспериментальная часть.* Никель-серебряные пленки получали последовательным распылением в вакууме ( $\sim 10^{-6}$  мм рт. ст.) на стеклянную поверхность ячейки сначала никелевой (99,99% Ni), а затем серебряной (99,99% Ag) проволоки. Пленки имели островковую структуру, о чем свидетельствовал отрицательный температурный коэффициент их сопротивления [5].

По данным электронной микроскопии размеры частиц исходной никелевой пленки (образец № 1) составляли от 6 до 20 нм в диаметре, пленки образца никеля (образец № 2) – от 5 до 15 нм в диаметре. После нанесения серебра на поверхность никеля размеры частиц увеличились до 100 нм в диаметре для обеих пленок. Степень заполнения поверхности никеля серебром  $\theta_{Ag}$  оценивали по адсорбции водорода, который, как известно, не адсорбируется на серебре при низких температурах [6]; значения  $\theta_{Ag}$  для пленки № 1 составляли 0,6; 0,8 и  $\sim 1$ , для пленки № 2 – 0,1.

На пленке № 1 изучали зависимость начальной скорости адсорбции водорода  $W_{0, адс}$  от степени модифицирования поверхности никеля серебром. Кинетику десорбции изучали в статических условиях в изотермическом режиме после насыщения пленки водородом при  $\sim 10^{-2}$  мм рт. ст. и последующей быстрой откачки газовой фазы. Энергию активации десорбции  $E_{дес}$  рассчитывали по уравнению скорости десорбции  $W_{дес}$  второго порядка ( $\theta_{H_2}^2$ ).

По температурной зависимости сопротивления пленок определяли энергию активации электропроводности  $\varphi$  из линейной формы уравнения

$$r = AT^{-1} \exp(\varphi/kT), \quad (1)$$

где  $r$  – сопротивление пленки. Величина  $\varphi$  линейно связана с работой выхода электрона [5].

*Обсуждение результатов.* На температурной зависимости  $\ln(W_{дес}/\theta^2) - T^{-1}$  наблюдается излом в области температуры перехода пленок из ферромагнитного ( $T < T_c$ ) в парамагнитное состояние ( $T > T_c$ ), где  $T_c$  – температура Кюри. Ниже приведены значения энергии активации десорбции в ферро- и пара-областях для исходной пленки Ni и пленки Ni – Ag:

Образец	Ni № 2		Ni № 2 – Ag	
$\Delta T$ , К	533–649 ( $T < T_c$ )	649–693 ( $T > T_c$ )	533–633 ( $T < T_c$ )	663–697 ( $T > T_c$ )
$E_{дес}$ , кДж/моль	$\sim 0$	$36 \pm 7,1$	$4,22 \pm 0,33$	$54,5 \pm 10,4$

Поскольку в ферромагнитном состоянии работа выхода (величина  $\varphi$ ) понижена по сравнению с парамагнитным состоянием [7], то ниже  $T_c$  медленной стадией будет процесс  $H_s^{\delta-} + H_s^{\delta-} \rightarrow H_2^{\uparrow} + 2S$  (1), а выше  $T_c$  лимитирующая стадия  $H_s^{+\delta} + H_s^{+\delta} \rightarrow H_2^{\uparrow} + 2S$  (2), которая протекает с более высокой энергией активации. При введении

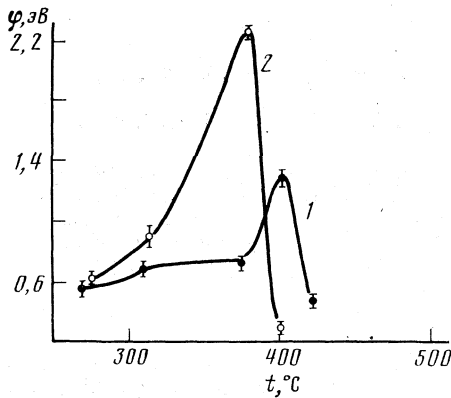


Рис. 1

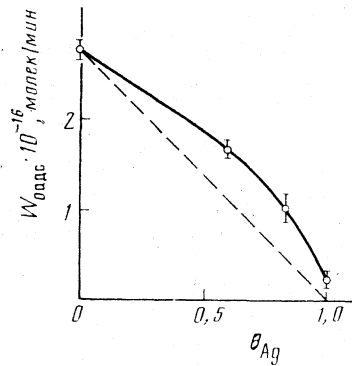


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости энергии активации электропроводности  $\varphi$  от температуры в процессе десорбции водорода на образцах Ni № 2 (1) и Ni № 2 - Ag (2)

Рис. 2. Зависимость начальной скорости адсорбции водорода от степени модифицирования поверхности никеля серебром: сплошная линия - экспериментальные результаты, пунктир -  $W_0$  из уравнения  $W = k\rho\theta_{Ni}$

серебра на поверхность никеля, как следует из приведенных ниже данных, энергия активации десорбции увеличивается особенно четко в парамагнитной области (приведены значения  $W_{дес} \cdot 10^{-14}$  молек/мин):

T, K	533	563	593	663	673	693
Ni № 2	1,787	1,919	1,534	5,564	7,704	12,920
Ni № 2 - Ag	3,681	5,815	7,722	9,737	10,070	29,460

Увеличение энергии  $E_{дес}$  в парамагнитном интервале температур после введения серебра на поверхность никеля сопровождается ростом величины  $\varphi$  (см. рис. 1), что указывает на увеличение поверхностной электронной плотности и возрастание энергии связи  $H^{\delta+}-S$ . Этим можно объяснить и рост величины  $E_{дес}$ , так как  $E_{дес}$  относится к стадии (2).

Одновременно наблюдается увеличение скорости десорбции  $W_{дес}^{H_2}$  после нанесения Ag на поверхность Ni.

Приведенные данные согласуются с результатами, показанными на рис. 2, где представлена зависимость начальной скорости адсорбции водорода  $W_{0 адс}$  на пленке № 1 от степени заполнения поверхности серебром. Значения  $W_{0 адс}$  увеличены по сравнению с теми значениями, которые следовало бы ожидать при уменьшении поверхностной доли никеля  $\theta_{Ni}$  в соответствии с уравнением для скорости адсорбции  $W_{адс}^{H_2} = k\rho\theta_{Ni}$  (пунктир на рис. 2). Рост скорости адсорбции, а также скорости десорбции можно объяснить образованием дополнительного числа центров адсорбции на никелевой поверхности после добавления Ag, которое способствует формированию дефектов на поверхности никеля.

Одновременно с измерением кинетики десорбции при переходе от одной температуры к другой определяли энергию активации электропроводности в узких температурных интервалах (интервал температур  $\sim 15$  K) (рис. 1). На кривых зависимости  $\varphi$  от температуры наблюдается максимум, положение которого соответствует точке Кюри-Вейсса ( $T_{К-В}$ ). Появление максимума связано с увеличением константы скорости десорбции и ростом числа дефектов на поверхности металла, как это было показано в работе [8]. Из рис. 1 видно, что введение серебра на поверхность Ni уменьшает значение  $T_{К-В}$ , по-видимому, за счет снижения числа атомов Ni в окружении выделенного атома Ni, поскольку значение  $T_{К-В}$  определяется обменными взаимодействиями в первой координационной сфере атома Ni.

Увеличение значения  $\varphi$  в ходе десорбции  $H_2$  с пленки Ni-Ag (образец № 2) связано с увеличением поверхностной концентрации водорода в форме  $H^{\delta-}$  за счет снижения работы выхода при нанесении Ag на Ni. Действительно, для ферро- и пара-

области Ni пленки получены следующие значения  $\phi$ : 0,45 и 1,08 эВ, а после нанесения серебра – 0,29 и 0,52 эВ.

Таким образом, установлено, что нанесение серебра на поверхность никелевой островковой пленки изменяет электронное состояние поверхности никеля, которое проявляется в изменении энергии активации электропроводности пленки и приводит к появлению дополнительных центров адсорбции (и десорбции), а также увеличению энергии связи атома водорода с поверхностью.

#### Список литературы

1. Лебедев Н. И., Сарычев В. И., Михаленко И. И., Ягодовский В. Д. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 2. С. 435.
2. Рэй С. К., Зубарев Ю. А., Ягодовский В. Д., Артюхов В. В. // Там же. 1984. Т. 58. № 7. С. 1748.
3. Hardegree E. L., Pin Ho, White J. M. // Surf. Sci. 1986. V. 165. № 2/3. P. 488.
4. Рейтс Б. Химия каталитических процессов. М.: Мир, 1981.
5. Ягодовский В. Д. // Журн. физ. химии. 1974. Т. 48. № 5. С. 1093.
6. Робертс М., Макки Ч. Химия поверхности раздела металл – газ. М.: Мир, 1981.
7. Ягодовский В. Д. // Там же. 1980. Т. 54. № 2. С. 257.
8. Катре А. М., Михаленко И. И., Ягодовский В. Д. // Там же. 1988. Т. 62. № 3. С. 708.

Университет дружбы народов  
им. Патриса Лумумбы  
Москва

Поступила в редакцию  
25.IX.1990

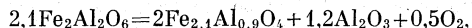
УДК 546.72'621'21:53.082.78

© 1991 г.

*Киселев В. В., Панкина Г. В., Чернавский П. А.,  
Лукин В. В.*

#### ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОМАГНИТНОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СИСТЕМЫ $Fe_2Al_2O_6$

На примере исследования реакции разложения шпинели  $Fe_2Al_2O_6$  показано, что сочетание методов термомангнитного анализа и программированного нагрева в контролируемой газовой среде дает дополнительные сведения о механизме процесса. Показано, что шпинель указанного состава при нагреве в вакууме или в He претерпевает превращение по схеме



а при нагреве в токе водорода восстанавливается до  $\alpha$ -Fe и  $Al_2O_3$  или до  $Fe_{2,1}Al_{0,9}O_4$ , в зависимости от скорости нагрева.

Метод температурно-программируемого восстановления (ТПВ) широко применяется для исследования процессов восстановления оксидов металлов [1]. В тех случаях, когда в процессе восстановления изменяются магнитные свойства вещества, сочетание методов ТПВ и термомангнитного анализа позволяет получить дополнительную информацию о физико-химических превращениях в структуре соединения и о механизме процесса [2]. В настоящей работе такое сочетание методов позволило обнаружить твердофазное превращение, протекающее в шпинели  $Al_2Fe_2O_6$ . Шпинель указанного состава была синтезирована из смеси гидроксидов, которые, в свою очередь, были получены методом электрохимического соосаждения из раствора нитратов алюминия и железа.

*Экспериментальная часть.* Шпинель стехиометрического состава  $Fe_2Al_2O_6$  получали прокаливанием смеси гидроксидов алюминия и железа на воздухе при 1273 К в течение 30 мин. Смесь гидроксидов получали методом совместного осаждения с использованием электролиза. Рабочим электролитом служила смесь разбавленных растворов  $Fe(NO_3)_3$  и  $Al(NO_3)_3$  с рН гидратообразования 2,7 и 4 соответственно. Для приготовления растворов использовали нитраты марки «ч». Гидроксид-ионы гене-

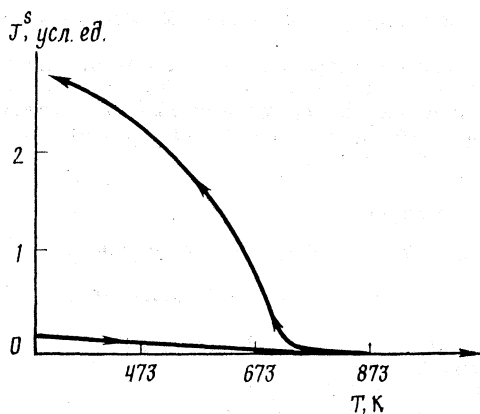


Рис. 1

Рис. 1. Термомагнитная кривая шпинели  $\text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_6$ , полученная при программном нагреве в He со скоростью 1,4 К/с до 1073 К

Рис. 2. ТАРИ шпинели  $\text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_6$  при различных скоростях нагрева: а — 1,4; б — 1,2 К/с

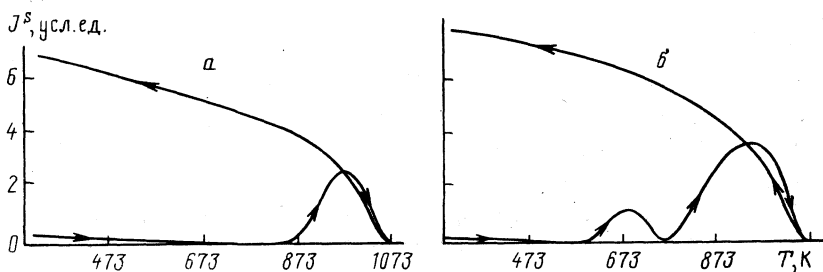


Рис. 2

рировали на катоде из нержавеющей стали, а образование гидроксидов протекало в катодном пространстве, отделенном от анодного керамической диафрагмой. В качестве анолита использовали растворы нитрата аммония или азотной кислоты соответствующей концентрации. С целью повышения коррозионной стойкости катода его предварительно подвергали электрохимической обработке в разбавленной  $\text{HNO}_3$  переменным током [3]. В процессе электролиза непрерывно контролировали температуру раствора (338 К), pH среды и плотность тока (3–5 А/дм<sup>2</sup>). Процесс заканчивали при pH=7, когда наблюдалось количественное выпадение гидроксидов. После промывки, упаривания и сушки смесь гидроксидов подвергали отжигу, условия которого оговорены выше.

Удельную поверхность образцов определяли объемным методом по низкотемпературной адсорбции криптона. После отжига последняя составляла 31 м<sup>2</sup>/г. Измерение намагниченности насыщения как функции температуры образца в контролируемой атмосфере проводили на вибрационном магнитометре, описанном в работе [4]. Магнитометр был снабжен программатором температуры, позволяющим производить линейный нагрев образца от комнатной температуры до 1073 К. Термомагнитный анализ в режиме программированного нагрева (ТАРИ) проводили при атмосферном давлении в токе He или H<sub>2</sub>, а также на воздухе. Газы использовали непосредственно из баллонов без предварительной очистки. Рентгенофазовый анализ образцов (РФА) проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 с медным излучателем.

*Обсуждение результатов.* Рентгенофазовый анализ образцов, полученных по описанной выше методике, показал, что после отжига образуется шпинель состава  $\text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_6$  (I). На рис. 1 приведена зависимость намагниченности от температуры для образца  $\text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_6$ , полученная в процессе ТАРИ в токе He при скорости нагрева  $\beta =$

=1,4 К/с. Из рис. 1 видно, что в исходном состоянии намагниченность образца близка к нулю, однако после нагрева до 1073 К и последующего охлаждения в системе наблюдается возникновение магнитного упорядочения с температурой Кюри  $\Theta=723$  К. РФА образца после ТАРП в He указывает на наличие фазы состава  $Fe_{3-x}Al_xO_4$ , а также  $\theta-Al_2O_3$ .

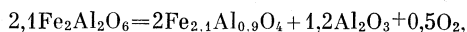
Приведенный на основании РФА расчет параметра решетки дал значение  $a=8,2914$ . В работе [5] получена эмпирическая зависимость параметра  $a$  от значения  $x$  для фаз состава  $Fe_{3-x}Al_xO_4$ , которая в нашем случае указывает на наличие фазы  $Fe_{2,1}Al_{0,9}O_4$  (II). Оказалось, что к аналогичным превращениям приводит отжиг (30 мин) шпинели I в вакууме при  $T \geq 1023$  К. Количество образующейся при этом фазы II зависит как от остаточного давления в системе, так и от температуры отжига. Ниже приведены результаты измерения намагниченности образцов I после отжига при различных значениях остаточного давления и температуры:

$T, K$	1023	1123	1273	1273
$J_v^s/J_{He}^s$	0,1	0,7	1,2	0,4
$p \cdot 10^4, \text{ Torr}$	7	7	7	10

Здесь  $J_v^s$  и  $J_{He}^s$  — намагниченности при комнатной температуре образца, отожженного в вакууме ( $J_v^s$ ), и образца после ТАРП в токе He. Из приведенных данных следует, что количество магнитной фазы увеличивается с ростом температуры отжига и падает с ростом остаточного давления. РФА образцов после термовакуумной обработки также обнаруживает присутствие фазы II.

Исследование зависимости намагниченности от температуры в условиях ТПВ в токе водорода показало, что вид термомагнитных кривых существенно зависит от скорости нагрева. На рис. 2,  $a$  и  $b$  приведены результаты ТАРП в  $H_2$  при скоростях нагрева 1,4 и 1,2 К/с соответственно. При нагреве со скоростью 1,4 К/с наблюдается образование магнитной фазы с  $\Theta \approx 1033$  К, что соответствует температуре Кюри  $\alpha$ -Fe. С другой стороны, при скорости нагрева 1,2 К/с на термомагнитной кривой появляется максимум в области 673 К, который соответствует фазе с  $\Theta \approx 723$  К. Таким образом, и при восстановлении в  $H_2$  происходит образование фазы II, однако этот процесс может быть кинетически заторможен при увеличении скорости нагрева, о чем свидетельствуют данные, приведенные на рис. 2,  $a$ .

На основании приведенных результатов мы полагаем, что в процессе нагрева при пониженном парциальном давлении кислорода в системе I протекает следующая реакция:



которая приводит к образованию ферримагнетика II с  $\Theta \approx 723$  К. Обратный процесс, как показали эксперименты по ТАРП в токе воздуха, не наблюдается, по крайней мере, при температурах ниже 1073 К, что свидетельствует об устойчивости фазы II по отношению к окислению  $O_2$ . Однако восстановление в водороде при 1073 К приводит к почти полному распаду системы II на  $\alpha$ -Fe и  $Al_2O_3$  (железо восстанавливается на 80%).

Таким образом, применение термомагнитного анализа наряду с неизотермическим нагревом позволяет получить дополнительную информацию о твердофазных реакциях, протекающих в шпинели I.

#### Список литературы

1. Hurst N. W., Gentry S. J., Jones A., McNicol B. D. // Catal. Rev.— Sci. Eng. 1982. V. 24. № 2. P. 233.
2. Kock A. J. H. M., Fortuin H. M., Geus J. W. // J. Catal. 1985. V. 96. P. 261.
3. Якименко Л. М., Модылевская И. Д., Ткачек З. Н. // Электролиз  $H_2O$ . М.: Химия, 1970.
4. Киселев В. В., Чернавский П. А., Лукин В. В. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 1. С. 280.
5. Atlas L. M., Sumida W. K. // J. Amer. Ceram. Soc. 1958. V. 41. № 5. P. 150.

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

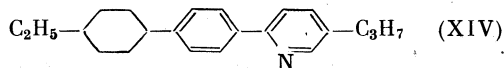
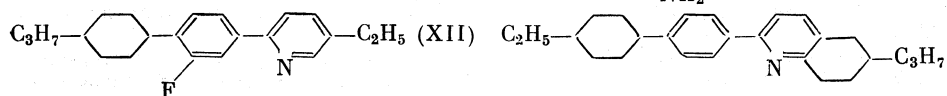
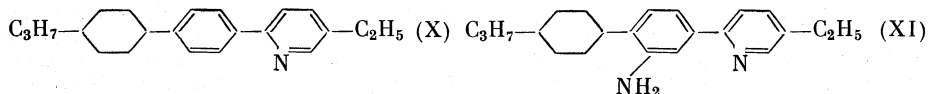
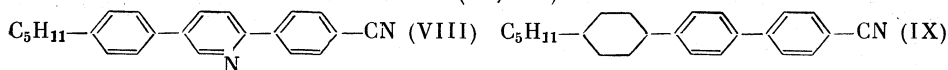
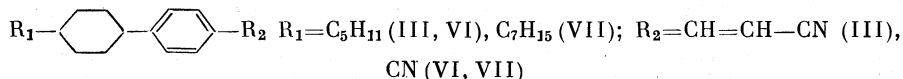
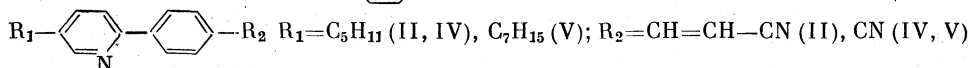
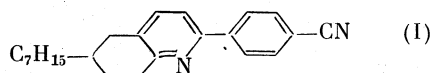
Поступила в редакцию  
6.IV.1990

Петров В. Ф., Гребенкин М. Ф., Павлюченко А. И., Смирнова Н. И.

**РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ НЕМАТИЧЕСКОЙ ФАЗЫ  
НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРИДИНА  
И 5,6,7,8-ТЕТРАГИДРОХИНОЛИНА**

Методом рассеяния рентгеновских лучей исследованы структуры нематической фазы некоторых производных пиридина и 5,6,7,8-тетрагидрохинолина. Обсуждена связь полученных результатов с молекулярной структурой исследуемых соединений.

Исследование нематической фазы методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей дает сведения о характерных размерах структур на молекулярном и надмолекулярном уровнях [1–3], которые существенно влияют на физико-химические свойства соединений (см., например, [4–7]). Цель настоящей работы – поиск связи между химическим строением молекул жидких кристаллов и особенностями структуры нематической фазы. Объектами исследования были выбраны новые жидкокристаллические соединения [8]. Структурные формулы этих, а также ранее изучавшихся соединений [5–7], характеристики которых приводятся для сравнения, представлены ниже:



Температуры фазовых переходов соединений I–XIV представлены в таблице. Исследование рассеяния рентгеновских лучей проводилось на автоматическом рентгеновском дифрактометре АДП-1 по методике, описанной ранее [9]. В спектре рассеяния наблюдались один или два пика, из местоположения и формы которых определялись период слоевой структуры  $d(\text{Å})$ , интенсивность рассеяния  $I$  (отн. ед.) и корреляционная длина  $\xi(\text{Å})$ . Полученные значения рентгеноструктурных параметров представлены в таблице (индексы 1 и 2 относятся соответственно к моно- и димерной волнам плотности [5]). Сравнение корреляционных длин разных соединений велось при указанных в таблицах приведенных температурах (период слоевой структуры практически не зависит от температуры).

В верхней части таблицы приведены результаты исследований для сильнополярных соединений (цианопроизводные I–IX), для которых характерны процессы димеризации [10] и, как следствие этого, могут наблюдаться флуктуации смектиче-



### Свойства жидкокристаллических соединений

Соединение	$t_{C-S}$ , $t_{C-N}$ , °C	$t_{S-N}$ , °C	$t_{N-I}$ , °C	$d_1$	$d_2$	$I_1$	$I_2$	$\xi_1$	$\xi_2$	$\Delta T$ , K
I	67,0	—	98,1	20,2	29,3	28	80	33	60	40
II	67,5	—	155,1	17,9	25,6	55	395	90	150	75
III	49	61	149	—	30,0	—	220	—	280	75
IV	32,9	—	43,5	15,4	22,7	33	70	42	52	40
V	30,9	—	47,0	18,0	27,3	30	275	37	83	40
VI	30	—	55	—	25,9	—	35	—	54	40
VII	30	—	57	—	30,0	—	38	—	60	40
VIII	76	—	237	20,5	27,0	100	440	100	130	100
IX	96	—	222	20,7	30,7	40	170	70	120	100
X	49,0	90,2	174,4	19,5	—	—	—	46	—	40
XI	62,0	86,0	127,0	21,7	—	—	—	110	—	40
XII	35,1	60,2	145,1	19,7	—	—	—	38	—	40
XIII	96,0	—	201,0	21,6	—	—	—	70	—	40
XIV	51,0	94,0	157,8	19,5	—	—	—	48	—	40

*Примечание.* Данные для IV—X и XIV взяты из работ [5—7]. Температура измерения  $T = T_{N-I} - \Delta T$ .

ского порядка в нематической фазе по моно- (не всегда) и димерной волнам плотности. Для двухкольчатых цианопроизводных ранее было замечено [5, 7, 9], что для цианопроизводных бифенила и фенилпиридина (например, соединения IV и V) наблюдаются две несоразмерные волны плотности с периодами  $d_1$  и  $d_2$ , а для цианофенилциклогексана (соединения VI и VII) — только одна димерная волна плотности с периодом  $d_2$ . Сравнение свойств двух новых структур (соединения II и III) подтверждает уже отмеченную закономерность — наличие циклогексанового кольца в жестком остове молекулы является неблагоприятным фактором для образования смектических флуктуаций по мономерной волне плотности. В то же время для трехкольчатых соединений наличие циклогексанового кольца, соединенного с алкильной цепью (ср. соединения VIII и IX), на образование мономерной волны плотности не влияют [5, 6]. Рассмотрение свойств нового соединения I (производного 5,6,7,8-тетрагидрохинолина), в молекуле которого также есть, вообще говоря, циклогексановый фрагмент, показывает, что оно по структуре нематической фазы ближе к цианопроизводным пиридина (соединение V), чем к цианофенилциклогексану (VII), так как обнаруживает две несоразмерные волны плотности.

Сравнение свойств соединений II и IV, III и VI дает основание заключить, что замена CN-группы на более протяженную полярную группу  $-\text{CN}=\text{CH}-\text{CN}$  не меняет структуру нематической фазы.

Сам факт отсутствия смектических флуктуаций по мономерной волне плотности для двухкольчатых соединений, имеющих в своей структуре циклогексановое кольцо, соединенное с алкильной цепью, вовсе не указывает на отсутствие мономеров в нематической фазе этих соединений. Наоборот, степень димеризации этих соединений меньше, чем, например бифенильных аналогов [10], т. е. мономеров в них относительно больше, чем димеров. Но бифенильные или фенилпиридиновые цианопроизводные образуют слоистые флуктуационно возникающие структуры как из моно-, так и из димеров (в последнем случае для пятых гомологов этот процесс идет эффективнее, на что указывают большие значения корреляционной длины  $\xi_2$  по сравнению с  $\xi_1$ , см. также [7]), в то время, как для двухкольчатых жидкокристаллических цианопроизводных с циклогексановым кольцом смектикоподобные слои из димеров, хотя и не так эффективно (ср.  $\xi_2$  для соединений IV, V и VI, VII), но образуются, а из мономеров — нет. Последнее обстоятельство связано, по-видимому, с тем, что для цианофенилциклогексанов (и их аналогов, например III) парное взаимодействие отдельных молекул при образовании мономерного смектического слоя и естественном антипараллельном упорядочении (большой продольный дипольный момент) заметно ослаблено по сравнению с бифенильным или фенилпиридиновым аналогами, так как циклогексановый фрагмент («не активный» при межмолекулярном взаимодействии) расположен напротив цианофенильного фрагмента («активного») другой молекулы и нейтрализует его «активность». Для трехкольчатых соединений этот

аргумент снимается вследствие существенного превышения длины «активной» части взаимодействия молекул над «неактивной» (циклогексановым фрагментом) <sup>1</sup>.

Анализ значений периодов слоев структур  $d_1$  и  $d_2$  (см. таблицу) показывает, что в случае мономерной волны плотности величина  $d_1$  вполне коррелирует с геометрической длиной молекулы рассматриваемого соединения. Сравнение  $d_1$  для двух пар соединений I, V и II, IV показывает, что геометрическое удлинение молекулы за счет замены пиридинового кольца на 5,6,7,8-тетрагидрохинолиновый фрагмент (первая пара соединений) и CN-группы на группу  $\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$  (вторая пара соединений) сопровождается соответствующим увеличением периода  $d_1$ . Период  $d_2$  отражает характерный размер димеров рассматриваемых соединений. Значение  $d_2$  для соединения II заметно меньше, чем для III (при одинаковых длинах молекул), что свидетельствует о существенно большем перекрытии жестких остовов молекул при образовании димеров для соединения II. Это вполне соответствует ранее наблюдавшемуся аналогичному эффекту для пар соединений IV, VI и V, VII [5]. Сравнение  $d_2$  для соединений I и V показывает, что при замене пиридинового кольца на 5,6,7,8-тетрагидрохинолиновый фрагмент относительное удлинение отдельной молекулы ( $d_1$ ) больше, чем относительное удлинение димера ( $d_2$ ), что свидетельствует о значительном перекрытии жестких остовов молекул при образовании димера для соединения I. Это еще раз подтверждает правомерность отнесения его по свойствам к группе производных пиридина, а не циклогексана.

Значение корреляционной длины  $\xi$  является характеристикой смектогенности (потенциальная способность к образованию смектической фазы) рассматриваемого жидкого кристалла. В этом смысле следует выделить соединения II и III как более смектогенные (по  $\xi_2$ -димерной волне плотности) по сравнению с трехкольчатыми структурами VIII и IX. С двухкольчатыми структурами IV–VII сравнение затруднено вследствие того, что значения  $\xi_2$  даны при существенно разных приведенных температурах. Соединения I более смектогенно, чем его пиридиновый аналог V.

Для слабополярных соединений рентгеноструктурные параметры приведены в нижней части таблицы (соединения X–XIV). Для них, как и раньше, см. [7], наблюдается только мономерная волна плотности с характерным периодом  $d_1$ . Заметим совпадение  $d_1$  для соединений X, XII и XIV как имеющих молекулы одинаковой длины. Увеличение  $d_1$  для соединений XIII соответствует удлинению молекулы при замене пиридинового кольца на 5,6,7,8-тетрагидрохинолиновый фрагмент (ср. также  $d_1$  для соединений I и V).

Несколько необычная ситуация наблюдается для соединения XI. Длина его молекул совпадает с длиной молекул X, XII и XIV, но размер  $d_1$  заметно больше. Можно предположить, что наличие латерального заместителя  $\text{NH}_2$  за счет взаимодействия с соседней молекулой (с учетом притяжения и стерических факторов) приводит к флуктуационной слоевой структуре, период которой за счет небольшого продольного сдвига соседних молекул друг относительно друга увеличен по сравнению с длиной отдельной молекулы. Соединение XI имеет и наибольшую среди рассматриваемых слабополярных соединений смектогенность ( $\xi$ ). Соединение XII с атомом фтора в латеральном замещении, как и ожидалось [8], имеет наименьшую смектогенность (атом фтора «мешает» плотной упаковке молекул в слое). Смектогенность соединения XIII выше, чем XIV, для сильнополярных аналогов этих соединений (соединения I и V) наблюдается обратный эффект.

Полученные результаты позволяют обоснованно выбирать те или иные соединения в качестве компонентов жидкокристаллического материала для электрооптических устройств по их температурам фазовых переходов, смектогенности, периоду  $d_2$ , связанному с отношением констант упругости  $K_3/K_1$  [5, 6] и т. д.

Авторы выражают благодарность Б. И. Островскому за содействие в проведении экспериментов на дифрактометре АДП-1.

### Список литературы

1. Leadbetter A. J., Richardson R. M., Colling C. N. // J. Phys. Colloq. 1975. V. 36. P. C1.
2. Leadbetter A. J., Frost J. C., Gaughan J. P. et al. // J. Phys. 1979. V. 40. P. 375.
3. Cladis P. E., Guillon P., Bouchet F. P., Finn P. L. // Phys. Rev. A. 1981. V. 23. P. 2594.
4. De Jeu W. H. // Phil. Trans. Roy Soc. L. // 1983. V. A309. P. 217.

<sup>1</sup> Приведенная схема парного взаимодействия носит, конечно, условный характер. Более конкретное рассмотрение, учитывающее и распределение вдоль молекулы активных взаимодействующих зон, и, что более важно, стерические факторы, представляется все еще трудноосуществимым.

5. Петров В. Ф., Гребенкин М. Ф., Островский Б. И. // Кристаллография. 1988. Т. 33. С. 1194.
6. Grebyonkin M. F., Petrov V. F., Ostrovsky B. I. // The 12-th Intern. Liquid Crystal Conf. Freiburg, 15-19 August, 1988. Programm and Abstracts. pH 60. P. 474.
7. Петров В. Ф., Иванов С. А., Гребенкин М. Ф., Павлюченко А. И. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 3. С. 796.
8. PCT WO 88/07992, 1988.
9. Зейналов Р. А., Блинов Л. М., Гребенкин М. Ф. и др. // Кристаллография. 1988. Т. 33. С. 185.
10. Schad Hr., Osman M. A. // J. Chem. Phys. 1981. V. 75(2). P. 880.

Научно-исследовательский институт  
органических полупродуктов и красителей  
Москва

Поступила в редакцию  
15.V.1990

## МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

УДК 541.11+541.49

© 1991 г.

*Рожм И. П., Лепешкин А. М., Рошин Б. Д., Мухин А. Д.,  
Гурьянова Е. Н.*

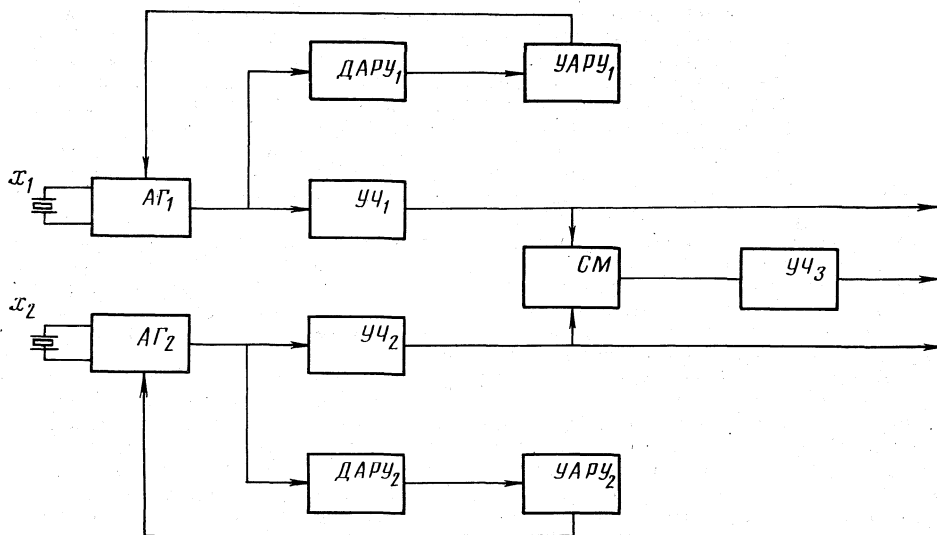
### ЖИДКОСТНЫЙ КАЛОРИМЕТР С ПЬЕЗОКВАРЦЕВЫМ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕМ. ТЕПЛОТЫ ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ БРОМИСТОГО АЛЮМИНИЯ И ТРЕХХЛОРИСТОГО ГАЛЛИЯ С КЕТОНАМИ

Описан жидкостной калориметр с пьезокварцевым преобразователем температура – частота. Измерены тепловые эффекты реакций образования комплексов кетонов с бромистым алюминием и треххлористым галлием состава 1 : 1 и 1 : 2.

Калориметрия – один из важнейших методов исследования межмолекулярных взаимодействий в растворе. Энтальпии реакций образования молекулярных комплексов составляют от 10 до 200 кДж/моль. Эта область становится еще больше, если включить измерения теплот растворения. Межмолекулярные взаимодействия в ряде случаев (например, при генерировании свободных радикалов методом комплексообразования [1]) не останавливаются на протекающей мгновенно стадии комплексообразования, а сопровождаются более медленными процессами. Все это предъявляет высокие требования к точности и стабильности измерения температуры.

Для измерения тепловых эффектов реакций комплексообразования часто используют метод калориметрического титрования [2]. В описанном в работе [2] калориметре измерение температуры осуществляется с помощью термометра сопротивления. Нами для измерения температуры выбран принцип преобразования ее в частоту. В качестве датчика использован пьезокварцевый резонатор [3, 4] с рабочей частотой 26,5 МГц типа РТ-02 ОД 0.338.022 ТУ с размерами корпуса 13,5×11×4,7 мм. Информация о температуре заложена в частоте выходного сигнала, что обеспечивает высокую помехоустойчивость, отсутствие потерь информации, вызванных затуханием сигналов, простоту и точность преобразования в цифровую форму, удобство коммутации и интегрирования частотного сигнала. Резонатор обеспечивает высокие показатели качества измерения (погрешность порядка сотых долей процента и порог чувствительности  $10^{-6}$ – $10^{-7}$  от верхнего предела измеряемой величины).

Первоначально был применен дифференциальный пьезокварцевый преобразователь, структурная схема которого показана на рисунке. Автогенераторы (АГ), стабилизированные пьезорезонаторами (ПР), вырабатывают гармонические сигналы, частоты которых несут информацию об измеряемых воздействиях  $x$ , в данном случае температуре. Автогенераторы собраны на транзисторах 2Т355 по схеме емкостной трехточки. Кварцевые резонаторы возбуждаются на частоте последовательного резонанса, что достигается включением последовательно с резонаторами подстраиваемых катушек индуктивности. В каждом канале происходит умножение частоты, после чего сигналы подаются на смеситель, где происходит вычитание частот. Сигнал разностной частоты подается на широкополосный умножитель частоты, с которого снимается выходной сигнал. Система автоматической регулировки уровня (АРУ) возбуждения, состоящая из детектора и усилителя АРУ с отсечкой, определяющей уровень возбуждения, позволяет стабилизировать режим пьезокварцевых резонаторов. Необходимость стабилизации вызвана тем, что при воздействии на пьезоэлемент изме-



Структурная схема дифференциального пьезокварцевого преобразователя; ПР – пьезорезонатор,  $X$  – измеряемая температура, АГ – автогенератор, УЧ – умножитель частоты, ДАРУ – детектор АРУ, УАРУ – усилитель АРУ, СМ – смеситель, выделяющий разность частот

прямого параметра меняется не только его резонансная частота, но и эквивалентное сопротивление, что без стабилизации уровня возбуждения привело бы к дополнительной погрешности измерения. Уровень возбуждения выбран  $\sim 1 \cdot 10^{-4}$  Вт, что вносит погрешность  $\sim (1 \div 5) \cdot 10^{-4}$  К, которая приемлема. Использование дифференциальной схемы обеспечивает снижение погрешности измерительного преобразователя, тем не менее высокое разрешение было получено и при недифференциальной схеме ( $x_2 = \text{const}$ ), что позволило существенно упростить конструкцию.

Применение умножителей частоты позволяет увеличить разрешающую способность измерителя при неизменном быстродействии. Действительно, предположим, что под воздействием измеряемой величины  $x$  частота  $f_1$  на выходе АГ<sub>1</sub> увеличилась на величину  $\Delta f_1$ . Тогда частоты сигналов на выходах умножителей УЧ<sub>1</sub> и УЧ<sub>2</sub> будут равны  $n(f_1 + \Delta f_1)$  и  $nf_2$ , где  $n$  – коэффициент умножения частоты. На выходе смесителя частота сигнала будет  $n(f_1 - f_2 + \Delta f_1)$ , а на выходе умножителя частоты УЧ<sub>3</sub>

$$nk(f_1 - f_2 + \Delta f_1) = nk(f_1 - f_2) + nk\Delta f_1,$$

где  $k$  – коэффициент умножения частоты смесителя. Первое слагаемое – постоянное число, а второе, равное приращению частоты на выходе ( $\Delta f_{\text{вых}}$ ), несет информацию об изменении измеряемой величины  $x$ . Если значение  $\Delta f_{\text{вых}}$  измерено с разрешающей способностью  $\sigma f$ , то это эквивалентно измерению  $\Delta f_1$  с разрешающей способностью  $\sigma f/nk$  при том же времени измерения частоты. В описываемой установке  $n=5$ ,  $k=2$ , следовательно, выигрыш составляет 10. Например, если при обычном измерении за 1 с можно зафиксировать приращение частоты датчика с разрешающей способностью 1 Гц, то для данного метода при том же времени (1 с) измерения разрешающая способность будет равна 0,1 Гц.

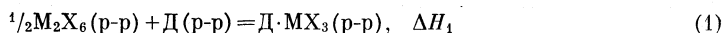
Во избежание взаимного затягивания колебаний автогенераторов необходимо выбирать начальные резонансные частоты датчиков с разбросом  $\sim 0,1$ –1,0 процента от номинала. Печатные платы кварцевых генераторов размещены в выносной головке, подключенной через разъем к измерительной камере и соединенной с основным блоком через гибкий кабель. Это позволило расположить пьезокварцевые резонаторы в непосредственной близости от генераторов (длина соединяющих их проводов  $\sim 100$  мм) и в результате снизить погрешности, связанные с паразитными реактивными схемами. С целью снижения помех и наводок корпус выносной головки заключен в электромагнитный экран.

Калориметрические измерения проводятся в сосуде Дьюара емкостью 130 мл, который погружен в жидкостной термостат, где температура поддерживается с точ-

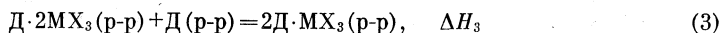
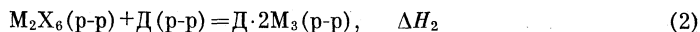
постью  $\pm 0,1$  К. Перемешивание исследуемого раствора осуществляется с помощью магнитной мешалки. Пьезокварцевый резонатор помещается в тонкостенный стеклянный футляр таких размеров, чтобы зазор между резонатором и стеклом был минимален; зазор заполняется силиконовым маслом. Для повышения точности измерения тепловых эффектов приняты меры по уменьшению теплопотерь по проводам, соединяющим датчик температуры с измерительной схемой. Для этого в разрывы проводов включены конденсаторы, которые обеспечивают надежную связь со схемой по переменному току и в то же время обеспечивают эффективную тепловую развязку за счет большого теплового сопротивления. Для измерения частоты и записи результатов используются частотомер ЧЗ-54 и самописец КСП4. Для регистрации частоты, несущей информацию о температуре, применен цифро-аналоговый преобразователь, на вход которого подается цифровой сигнал, а выход подается на самописец. Прибор позволяет измерять температуру с точностью  $\pm 5 \cdot 10^{-4}$  К. Калибровка калориметра проводится электрическим методом [2]. Нагреватель (сопротивление 100 Ом, помещенное в стеклянный футляр) связан с калибратором, позволяющим варьировать силу тока и (с помощью частотомера) время калибровки.

Для проверки работы калориметра была измерена теплота растворения хлористого калия в бидистилляте. Полученное нами значение ( $17,53 \pm 0,05$  кДж/моль) хорошо согласуется с рекомендуемым ( $17,55 \pm 0,04$  кДж/моль [5]). Достоинством используемого нами калориметра является возможность проводить измерения в широком интервале температур. В описываемом приборе этот интервал ( $-30$ – $150^\circ$ С) определяется возможностями жидкостного термостата. Измерение температуры реакционной среды во всем реализуемом интервале температур регистрируется в одном диапазоне частотомера, что позволяет измерять небольшие вариации тепловых эффектов на фоне больших абсолютных величин. Такая ситуация имеет место, например, при измерении тепловых эффектов реакций образования комплексов кетонов с бромистым алюминием и треххлористым галлием состава 1 : 1 и 1 : 2.

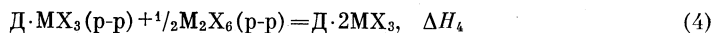
К бензольному раствору бромистого алюминия или треххлористого галлия ( $c \approx 0,05$  моль/л) добавляли небольшие порции кетона и измеряли количество выделившегося тепла. Если в качестве электронодонора (Д) использовали метилэтилкетон, то на кривых титрования наблюдался один перегиб при соотношении числа молей ( $m$ ) кетона и галогенида ( $\text{MX}_3$ )  $m_2/m_1 = 1,0$  в соответствии с реакцией



При титровании ацетофеноном или бензофеноном на кривых титрования наблюдались два перегиба при соотношении  $m_2/m_1 = 0,5$  и  $1,0$  в соответствии с протекающим в растворе реакцией



В табл. 1 приведены тепловые эффекты реакций (1)–(3) и соответствующие стандартные ошибки [6]. Зная величины  $\Delta H_2$  и  $\Delta H_3$ , можно получить тепловые эффекты реакций (1) и (4) последовательного присоединения молекул галогенида ( $\text{MX}_3$ ) к ацетофенону и бензофенону:



$$\Delta H_1 = ^{1/2}(\Delta H_2 + \Delta H_3), \quad \Delta H_4 = \Delta H_2 - \Delta H_1.$$

В табл. 2 приведены значения  $\Delta H$  образования комплексов 1 : 1 и 1 : 2, полученные из  $\Delta H_1$  и  $\Delta H_2$  с учетом энергии димеризации бромистого алюминия ( $55,7$  кДж/моль  $\text{AlBr}_3$  [7]) и треххлористого галлия ( $43,9$  кДж/моль  $\text{GaCl}_3$  [8]). Энтальпии образования комплексов бромистого алюминия с исследуемыми кетонами состава  $\text{D} \cdot \text{AlBr}_3$  ( $-\Delta H_1$ , табл. 2) хорошо согласуются с полученными ранее методом калориметрического титрования [9]:  $152,3$  кДж/моль – для метилэтилкетона,  $158,2$  – для ацетофенона и  $158,2$  – для бензофенона.

Наблюдаемые в ряду комплексов исследованных кетонов с одним и тем же акцептором различия в величинах энтальпии образования комплексов состава  $\text{D} \cdot \text{MX}_3$  (табл. 2) невелики. Тем не менее отметим немного большие величины  $-\Delta H_1$  комплексов ацетофенона. Это связано с резонансным взаимодействием фенильного заместителя и карбонильной группы [10]. Несколько более низкие электронодонорные свойства бензофенона по сравнению с ацетофеноном (табл. 2) связаны с непопланарностью молекулы бензофенона, стерическим и индуктивным влиянием фенильного кольца, выведенного из плоскости молекулы [10].

Тепловые эффекты (кДж/моль) реакций (1)–(3) образования комплексов кетонов с бромистым алюминием и треххлористым галлием (бензол, 25° С)

Кетон	$-\Delta H_1$ или $-\Delta H_2$	$-\Delta H_3$	$-\Delta H_1$ или $-\Delta H_2$	$-\Delta H_3$
	GaCl <sub>3</sub>		AlEt <sub>3</sub>	
CH <sub>3</sub> COC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	69,5±0,6	—	99,6±0,4	—
CH <sub>3</sub> COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	76,2±0,3	73,7±0,6	108,8±0,3	107,1±0,4
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> CO	70,3±0,8	63,2±1,0	105,5±0,3	101,6±0,8

Таблица 2

Энтальпии образования комплексов состава Д·MX<sub>3</sub> ( $\Delta H_I$ ) и Д·2MX<sub>3</sub> ( $\Delta H_{II}$ ), кДж/моль

Кетон	$-\Delta H_I$	$-\Delta H_{II}$	$-\Delta H_I$	$-\Delta H_{II}$
	GaCl <sub>3</sub>		AlBr <sub>3</sub>	
CH <sub>3</sub> COC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	113,4	—	155,3	—
CH <sub>3</sub> COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	118,9	164,0	163,6	220,2
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> CO	110,7	158,1	159,2	216,9

По своим электронодонорным свойствам кетоны близки к алифатическим эфирам. Энтальпии образования комплексов эфиров с бромистым алюминием составляют ~153 кДж/моль, а с треххлористым галлием ~113 кДж/моль [11], т. е. того же порядка, что и комплексов кетонов с теми же акцепторами (табл. 2).

Комплексы ацетофенона и бензофенона состава Д·MX<sub>3</sub> могут присоединять вторую молекулу MX<sub>3</sub>. Присоединение второй молекулы галогенида происходит с гораздо меньшим тепловым эффектом, чем первой; величины  $-\Delta H_4$  составляют 1–3 кДж/моль. Образование комплексов Д·MX<sub>3</sub> происходит за счет неподеленной электронной пары атома кислорода и вакантной орбитали атома металла галогенида. Возможность присоединения второй молекулы галогенида к комплексу состава Д·MX<sub>3</sub> обусловлена образованием полумостиковой связи [12].

## Список литературы

1. Вязгина А. А., Ромм И. П., Гурьянова Е. Н. и др. // Журн. общ. химии. 1983. Т. 53. С. 1368.
2. Гольдштейн И. П., Гурьянова Е. Н., Карпович И. Р. // Журн. физ. химии. 1965. Т. 39. С. 932.
3. Малов В. В. Пьезорезонансные датчики. М.: Энергия, 1978. 248 с.
4. Голембо В. А., Котляров В. Л., Швецкий Б. И. Пьезокварцевые аналого-цифровые преобразователи температуры. Львов: Вышп. шк., 1977. 171 с.
5. Herington E. G., Cox J. D. // Pure and Appl. Chem. 1974. V. 40. P. 399.
6. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. С. 515.
7. Fischer W., Ralfs O. // Z. anorg. allg. Chem. 1932. B. 205. S. 1.
8. Fischer W., Juberhan O. // Ibid. 1936. B. 227. S. 227.
9. Ромм И. П., Белецкий Л. И., Гурьянова Е. Н., Товбин Ю. К. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1974. № 11. С. 2478.
10. Ганюшин Л. А., Ромм И. П., Гурьянова Е. Н. и др. // Журн. общ. химии. 1980. Т. 50. С. 2159.
11. Ромм И. П., Гурьянова Е. Н., Романов Г. В. и др. // Там же. 1980. Т. 50. С. 2093.
12. Белецкий Л. И., Богданов В. С., Карманова И. Б. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979. № 8. С. 1735.

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

Поступила в редакцию  
30.III.1988

## ДИСКУССИИ

УДК 541.11

© 1991 г.

Вейцман Э. В.

## О ПОВЕРХНОСТНОМ НАТЯЖЕНИИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Проведен анализ выражений для поверхностного натяжения твердых тел, приведенных в научной литературе. Сделан вывод, что данная величина зависит от степени деформации.

Как известно, поверхностное натяжение  $\sigma$  жидкости, находящейся в контакте с собственным паром, зависит от ее состава, температуры и давления (при плоской поверхности раздела). Если поверхность раздела искривлена, то величина  $\sigma$  будет зависеть и от радиуса кривизны  $R$ , но эта зависимость начнет появляться лишь в том случае, когда толщина  $\delta$  межфазовой области раздела (МОР) станет соизмеримой с  $R$  [1]

$$\sigma/\sigma_\infty = (1 + 2\delta/R)^{-1}, \quad (1)$$

где  $\sigma_\infty$  — поверхностное натяжение жидкости при  $R \rightarrow \infty$ , т. е. плоской МОР.

Для твердых тел (особенно кристаллических) ситуация несколько иная, поскольку деформация может заметно изменить линейные параметры кристаллической решетки, влияя тем самым на  $\sigma$ . Именно этот факт и пытались учесть различные авторы, формулируя выражения для поверхностного натяжения твердого тела.

Согласно [2], выражение для поверхностного натяжения твердого тела  $\sigma$  имеет следующий вид (в наших обозначениях):

$$\sigma = A^{(s)} + S \left( \frac{\partial A^{(s)}}{\partial S} \right)_{T,V}, \quad (2)$$

где  $A^{(s)}$  — свободная поверхностная энергия единицы поверхности,  $S$  — площадь;  $A^{(s)} = E^{(s)} - TS^{(s)}$ ;  $S^{(s)}$  — удельная энтропия;  $E^{(s)}$  — удельная внутренняя энергия (Дж/м<sup>2</sup>).

Формула (2) выведена для случая, когда изменение площади поверхностного слоя происходит при неизменном количестве числа частиц, в нем заключенных, т. е. путем его деформации. Если же образование поверхности твердого тела происходит посредством кристаллизации из жидкой или газовой фаз, то второй член в (2) считается равным нулю по причине  $S \approx 0$ , т. е.  $S$  — здесь площадь поверхности, образовавшейся исключительно за счет пластической деформации.

Согласно [3], имеет место следующая зависимость, связывающая поверхностное натяжение твердого тела  $\sigma$  с площадью его поверхностного слоя (в изотропном случае):

$$\tau = \sigma + S \left( \frac{\partial \sigma}{\partial S} \right), \quad (3)$$

где  $\tau$  — названо поверхностным напряжением.

В научной литературе формулы типа (2) и (3) исследованы, с нашей точки



зрения, не достаточно полно, а главное, почти не изучен вопрос об универсальности фундаментальных формул теории поверхностного натяжения, т. е. о справедливости их как для системы жидкость — пары жидкости, так и для систем твердое тело — его пары. К этим формулам относятся прежде всего следующая известная зависимость:

$$\sigma = \int_1^2 (p_N - p_T) dx \approx \text{const} \int_1^2 (\rho_x') dx, \quad (4)$$

или более точно [4]

$$\sigma = 4\pi k \lambda^2 \int_1^2 [(\rho_x')^2 - 2\lambda^2 (\rho_x'')^2 + 3\lambda^4 (\rho_x''')^2 - \dots] dx,$$

где  $p_N$  и  $p_T$  — так называемые нормальная и касательная компоненты тензора напряжений в МОР;  $\rho$  — плотность вещества;  $k$  и  $\lambda$  — некие константы, характеризующие взаимодействие между собою частиц вещества.

Для решения интересующего нас вопроса следует проанализировать (4). Как известно, работа деформации  $W$  в случае рассмотрения анизотропной области равна

$$W = V_0 \int \tau_{ik} d\varepsilon_{ik} = \int \tau_{ik} dV_{ik}, \quad (5)$$

где  $\tau_{ik}$  — тензор упругих напряжений,  $\varepsilon_{ik}$  — так называемый тензор деформаций,  $V_0$  — начальный объем.

В случае рассмотрения системы жидкость — пар жидкости  $\tau_{ik} = 0$  при  $i \neq k$ , т. е. сдвиговые напряжения равны нулю. Здесь следует учесть, что напряжения  $p_T$  из формулы (4) именуется касательными исключительно по причине своего расположения в плоскостях, ограничивающих МОР и им параллельным (плоская МОР), или же касательных к поверхностям, ограничивающим МОР и им параллельным (искривленная МОР). На самом деле величины  $p_T$  (т. е. по сути  $\tau_{22}$  или  $\tau_{33}$ ) являются нормальными напряжениями, т. е. напряжениями, приложенными к середине стороны элементарного объема, выделенного в МОР.

Вращая выбранную координатную систему вокруг вертикальной оси  $x$ , мы найдем такую пару осей  $y$  и  $z$ , когда одна из компонент  $\tau_{ik}$ ,  $i = k = 2, 3$ , например  $\tau_{33}$ , окажется равной нулю. Теперь от (5) легко перейти к (4). С учетом вышесказанного имеем из (5) (поверхность раздела плоская и бесконечная; компоненты  $\tau_{ik}$ ,  $i = k = 2, 3$  не зависят от  $y$  и  $z$ )

$$\int_V (\tau_{11} - \tau_{22}) dV = S \int_1^2 (\tau_{11} - \tau_{22}) dx. \quad (6)$$

Деля на  $S$  левую и правую части (6), приходим к (4).

При образовании недеформированной поверхности твердого тела зависимости (4), (5) и им подобные должны остаться справедливыми, поскольку наличие кристаллической решетки само по себе не приводит к возникновению напряжений  $\tau_{ik}$ ,  $i \neq k$ , и, стало быть, характер зависимости  $\sigma$  от производных  $\rho_x^{(n)}$  одинаков как для МОР жидкость — ее пары, так и для МОР твердое тело — его пары.

Выясним теперь, останется ли данная идентичность в случае образования МОР путем деформации при постоянстве в поверхностном слое числа микрочастиц. Как явствует из (2) и (3),  $\sigma$  в этом случае должно быть функцией также и  $S$ . Разложим в ряд Мак-Лорена  $\sigma$  как функцию  $S$  (т. е. площади деформации) при постоянных  $T$  и  $V$

$$\sigma = \sigma(S=0) + \left[ \left( \frac{\partial \sigma}{\partial S} \right)_{T,V} \right]_{S=0} S + \frac{1}{2!} \left[ \left( \frac{\partial^2 \sigma}{\partial S^2} \right)_{T,V} \right]_{S=0} S^2 + \dots \quad (7)$$

Индекс  $S=0$  означает здесь, что данная величина берется при нулевой деформации.

Если  $(\partial \sigma / \partial S)_{T,V} = \text{const}$ , то мы приходим фактически к (2). В этом случае величина  $\sigma$  по-прежнему может быть определена как  $\int_1^2 (p_N - p_T) dx$ , и зависимости (4),

(5) останутся справедливыми. Если же  $(\partial\sigma/\partial S)_{T, V} \neq \text{const}$ , то должны появиться касательные силы, лежащие в плоскостях, перпендикулярных к вертикальной оси координат и, как следствие этого, напряжения  $\tau_{ik}$  при  $i \neq k$ . Теперь уже зависимости (4) и (5) потеряют свою справедливость.

Таким образом, мы можем сделать следующие основные выводы. Фундаментальные зависимости теории поверхностного натяжения для системы жидкость — ее пары (т. е. зависимости типа (4), (5) и т. д.) являются справедливыми и для случая твердое тело — его пары при отсутствии деформации, а также при наличии деформации, но при условии постоянства производной  $\sigma$  по площади приращения МОР. Следует также учесть, что в последнем случае поверхностное натяжение твердого тела при  $T = \text{const}$  и  $V = \text{const}$  будет величиной переменной, зависящей от степени деформации твердого тела.

#### Список литературы

1. Flood E. X. The solid-gas interface. N. Y.: Marcel Dekker, inc., 1967. V. 1. P. 11–75.
2. Benson G. C., Jun K. C. // Ibid. P. 203–269.
3. Navascues G. // Rep. Prog. Phys. 1947. V. 42. № 7. P. 1131.
4. Вейцман Э. В. // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 4. С. 817.

Поступила в редакцию  
11.V.1990

## ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.183

© 1991 г.

Березин Г. И.

ОПИСАНИЕ ЧИСТЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ ТЕОРИИ  
ПОЛИМОЛЕКУЛЯРНОЙ АДОРБЦИИ БЭТ

В теории полимолекулярной адсорбции БЭТ [1] адсорбционный слой рассматривается как равновесие участков слоев разной толщины на однородной поверхности адсорбента. Мольная теплота адсорбции и константа равновесия с газовой фазой каждого участка (за исключением первого слоя) приравнены мольной теплоте конденсации и константе равновесия (величине, обратной давлению насыщенного пара  $p_s$ ) нормальной жидкости. Такой однозначный выбор величины  $p_s$  сделан в [1] для того, чтобы в уравнении изотермы адсорбции в условиях насыщения ( $p=p_s$ )

$$\theta = \frac{Cp/p_s}{(1-p/p_s)(1+(C-1)p/p_s)}, \quad (1)$$

(где  $\theta$  – степень заполнения поверхности,  $p$  – равновесное давление в газовой фазе,  $C$  – константа взаимодействия единичных молекул с поверхностью адсорбента) величина адсорбции  $\theta$  стремилась к бесконечности. Однако этот выбор существенно ограничил возможности теории и явился причиной нередко плохого ее согласия с экспериментом. Более последовательно приравнять константу равновесия слоев обратной величине давления пара жидкости  $p_{s,0}$ , находящейся под некоторым внешним гидростатическим давлением  $P$  (положительным, нулевым или отрицательным), как эффективным эквиваленте взаимодействия адсорбента с полислоями, разного для разных адсорбентов. Подтверждением служит обнаруженная применимость теории БЭТ к описанию физических свойств чистых жидкостей в широком диапазоне температур и давлений, позволяющая, в частности, определить параметры полимолекулярной адсорбции в «чистом виде».

Жидкость рассматривается как автоадсорбционная система: в центре некоторого объема  $V$  выделяется произвольный объем  $V_{ад}$ , при условии  $V \gg V_{ад}$ , и он мысленно заменяется «твердым адсорбентом», имеющим такую же структуру и силовое поле, как и выделенный объем жидкости. Остальная жидкость  $V-V_{ад}$  определяется как полимолекулярная адсорбция на этом «твердом адсорбенте».

В условиях внешнего начального гидростатического давления  $P_0$  (давление сверх  $p_s$ ) мольный объем жидкости составляет  $v_0$ , а давление насыщенного пара –  $p_{s,0}$ . Уменьшение внешнего давления в изотермических условиях увеличивает  $v$  и уменьшает  $p_s$ . В рамках теории БЭТ их связь определяется выражением [2]

$$v = v_0 \frac{1 + (C_0 - 1)p_s/p_{s,0}}{C_0 p_s/p_{s,0}}, \quad (2)$$

где  $C_0$  – константа взаимодействия единичных молекул с поверхностью «твердого адсорбента». Подставляя уравнение (2) в уравнение равновесия фаз

$$vdP = v_{гас} dp_s = RT d \ln p_s$$

и интегрируя, получим уравнение состояния жидкости

$$P = P_0 - \frac{RT}{v_0} \frac{C_0}{C_0 - 1} \ln(C_0 - (C_0 - 1) v_0/v). \quad (3)$$

Дифференцирование его по  $v$  при постоянной температуре приводит к уравнению сжимаемости

$$\beta_T = v_0/RT C_0. \quad (4)$$

Уравнение (4) удобно для определения величины  $C_0$  и оценки применимости теории БЭТ к конкретным адсорбционным системам с известным значением  $C$ . Если  $C \neq C_0$ , то уравнение БЭТ в области полимолекулярной адсорбции плохо описывает эксперимент, и необходима коррекция его по давлениям  $p_s$  и  $P$ . Для примера приведем значения  $C_0$  некоторых жидкостей (вблизи тройной точки и  $P_0=0$ ): вода - 15,3, азот - 40, бензол - 43.

#### Список литературы

1. Brunauer S., Emmett P. H., Teller E. // J. Amer. Chem. Soc. 1938. V. 60. P. 309.
2. Березин Г. И. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. С. 1868.

Академия наук СССР  
Институт физической химии  
Москва

Поступила в редакцию  
22.X.1990

## РЕЦЕНЗИИ

© 1991 г.

Рецензия на книгу «ЭНЕРГЕТИКА, МЕХАНИЗМ И ДИНАМИКА ФЕРМЕНТАТИВНОГО КАТАЛИЗА» (The enzyme catalysis process: energetic, mechanism and dynamics/Ed. by A. Cooper, J. L. Houben and L. C. Chien. NATO Advanced Study. Series A. Life sciences. V. 178. N. Y.; L.: Plenum Press, 1989. 493 p.)

В рецензируемом томе представлены две лекции и 28 докладов конференции по физическим и физико-химическим аспектам ферментативного катализа, состоявшейся в июле 1988 г. в Италии. Участвовали в этой конференции более 90 специалистов из США, Канады, стран Западной Европы, Азии и Австралии.

Во вступительной лекции Дж. Карери (Италия) отмечено, что для каталитической активности ферментов могут быть существенны спонтанные структурные флуктуации их макромолекул, например повышающие свободную энергию на порядок по сравнению со средней тепловой энергией. Если эти флуктуации имеют постоянную времени  $10^{-8}$  с, то они могут сопрягаться с такими процессами на поверхности белка как реакции переноса протона молекулами воды, соединенными водородными связями, движения боковой цепи.

А. Купер и Ж. Л. Хубен объясняют увеличение скорости реакции ферментами по сравнению с идущими между меньшими молекулами тем, что ферментативные процессы происходят в неводном окружении. Например, при переносе киназами фосфатных групп из одной молекулы в другую необходимо удаление сольватирующей воды, чтобы гидролиз не привел к образованию неорганического фосфата. Проникновение субстрата к этому изолированному центру и удаление с него продукта реакции в объем растворителя могут обеспечить переходящие конформационные флуктуации, которые открывают и закрывают каналы, ведущие в глубь белковой спирали.

Второй раздел посвящен исследованиям структуры белков и динамичности их состояния с использованием методов оптической и мессбауэровской спектроскопии, неупругого рассеяния нейтронов, протонного магнитного резонанса. Приведены результаты изучения перехода белковых цепей в спирали, связи ферментной активности со степенью гидратации.

В третьем разделе изложены основные представления о динамике ферментативных реакций, влиянии на нее окружающей среды, реакций переноса протона, роли высших возбужденных колебательных состояний в реакционной способности, математическом моделировании химических реакций в растворах и на активных центрах белков.

Раздел «Практические и промышленные применения» открывает статья о микрокалориметрических исследованиях взаимодействия белок – лиганд. В частности, на примере родопсина – белка, содержащего молекулу 11-цис-ретиналя в качестве хромофора, показано, что после поглощения одного фотона ретиналь изомеризуется в транс-конфигурацию и гидролизуется его связь с боковой цепью лизина через основание Шиффа. Энергетические эффекты этих процессов были измерены с помощью волоконно-оптического фотокалориметра; оказалось, что фотоионизация ретиналя происходит за несколько пикосекунд с сохранением более 60% энергии фотона в молекуле, вероятно, вследствие сильного изменения формы ретиналя и активного участка белка. Последнее практически ингибирует изомеризацию основного состояния ретиналя, легко идущую, когда он не связан с белком. Это повышение энергетического барьера изомеризации ретиналя, связанного с родопсином, – «антиферментная» функция, подавляет темновую изомеризацию, которая составила бы шумовой фон зрительному отклику – фотоизомеризации, осуществляющейся через возбужденное состояние ретиналя.

Методом скачка температуры с использованием иодного лазера изучена динамика фосфолипидных мембран и контактирующих с ними белков. В диапазоне от  $10^{-9}$  до 1 с наблюдались релаксационные сигналы, которые приписаны образованию поворотных изомеров липидов, свободному вращению групп серина или золина относительно гексагональной решетки углеводородных цепей липидов. Более высоким временам релаксации соответствует образование кластеров липидов, окруженных жидкими липидами, а также взаимодействие молекул липидов с поверхностями белков.

Исследования ферментов путем воздействия на них *in vitro* дезоксирибонуклеиновой кислоты позволили получать большие количества ранее известных, но трудно доступных ферментов. Кроме того открывается возможность модифицировать структуру фермента целенаправленным мутагенезом, например серинпротеаз.

Предпоследний доклад посвящен использованию ферментов в органическом синтезе, главным образом стереоселективном, для получения оптически активных веществ, например цис-3,5-циклогексадиен-1,2-диола из бензола.

В заключительном докладе рассмотрена активность ферментов в системах с содержанием воды не более 2%. При таких условиях химотрипсин и некоторые другие ферменты термоустойчивы, а другие — проявляют активность даже при столь низкой температуре как  $-36^{\circ}\text{C}$ .

К достоинствам рецензируемого тома относится подробное описание новых прецизионных методов изучения ферментов и их систем с мембранами.

*В. М. Грязнов*

© 1991 г.

Рецензия на книгу Б. В. Дерягина «ТЕОРИЯ УСТОЙЧИВОСТИ КОЛЛОИДОВ И ТОНКИХ ПЛЕНОК» (*B. V. Derjaguin «Theory of Stability of Colloids and Thin Films»* Translated from Russian. N. Y., L.: Consultants Bureau, 1989. 258 p.)

Рецензируемая монография (перевод с русского: Б. В. Дерягин «Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок». М.: Наука. 1986. 205 с.) написана основоположником теории устойчивости коллоидов (1937–54 г.г.). Исследования коагуляционной устойчивости коллоидов породили целую область фундаментальных разработок, связанных с изучением свойств тонких слоев жидкостей и действующих в них сил. По Дерягину основной термодинамической характеристикой жидких слоев служит расклинивающее давление, слагающие которого определяются природой поверхностных сил.

Классический вариант теории устойчивости рассматривает электростатическую и молекулярную составляющие (главы V и VII). В монографии рассматривается также структурная составляющая расклинивающего давления, введенная автором. Она обусловлена перекрытием полимолекулярных граничных слоев с измененной структурой жидкости. Существование этой составляющей долго подвергалось сомнению и только в последнее время вошло в науку как «структурные силы». В главе VIII изложены экспериментальные доказательства существования структурных сил. Теоретические основы этой составляющей изложены в ряде публикаций Б. В. Дерягина и других авторов, однако, не вошли в книгу.

В главе VI рассмотрена адсорбционная составляющая расклинивающего давления, введенная Б. В. Дерягиным и Н. В. Чураевым в 1970 году. Она возникает в бинарных неонных растворах при перекрытии диффузных адсорбционных слоев. Подробно изложена теория этой новой составляющей, однако, экспериментальных данных пока недостаточно.

В главах IX–XI приведены результаты исследования коагуляции дисперсий на основе представлений, развитых в предыдущих главах. В IX главе в дополнение к классической теории кинетики коагуляции Смолуховского установлена связь между эффективностью столкновений и дальнедействующими поверхностными силами. Учтено влияние ближнего гидродинамического взаимодействия на скорость коагуляции.

В главе X обсуждена агрегативная устойчивость лиофобных коллоидов. Установлены условия потери устойчивости коллоидов, состоящих из пластинчатых и сферических частиц одинаковой и различной (гетерокоагуляция) природы; дано обоснование правила Шульце — Гарди и показана возможность его обращения. Обсуждены два условия потери устойчивости: при постоянстве заряда и постоянстве

потенциала на границах жидкого слоя и показано, что все реальные ситуации лежат между этими предельными случаями.

Теория обратимой коагуляции изложена в главе XI (написанной В. М. Муллером). В ней сформулированы общие уравнения теории коагуляции, учитывающие возможность распада агрегатов. Найдена связь кинетических коэффициентов с поверхностными силами. Объяснены многие экспериментальные данные, не укладывающиеся в теорию кинетики необратимой коагуляции Смолуховского.

Глава XII посвящена теории прорыва свободных черных пленок. В последнее время эта тема приобрела важное значение для биологии и медицины в связи с устойчивостью липидных мембран.

В историческом очерке (гл. I), отборе материала, его подаче ярко выражено личное отношение автора к проблемам коллоидной науки, и это определяет большой интерес к книге, написанной ученым, работы которого сыграли решающую роль в указанной области науки.

Следует отметить высокое качество перевода книги, выполненного Р. К. Джонстоном.

Монография рассчитана главным образом на научных работников, занимающихся вопросами физикохимии дисперсных систем и тонких жидких пленок.

*З. М. Зорин*

## СОДЕРЖАНИЕ

- Колесов В. П., Сидоров Л. Н. Термохимическая лаборатория Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова (к столетнему юбилею) 577

### Химическая термодинамика и термохимия

- Борисовер М. Д., Столов А. А., Изосимова С. В., Байталов Ф. Д., Бреус В. А., Соломонов Б. Н. Энтальпия специфического взаимодействия хлорэтиленов в органических растворителях 594  
Васильев В. П., Дмитриева Н. Г., Воробьев П. Н., Яшкова В. И. Стандартная энтальпия образования растворов брома 600  
Хурсан С. Л., Мартемьянов В. С. Термохимия рекомбинации пероксильных радикалов 606  
Атоян В. А. Исследование равновесных свойств некоторых кетонов в интервале температур 273–473 К и давлений 0,1–156,8 МПа 616  
Гусев А. И., Ремпель А. А. Термодинамическая модель атомного упорядочения. Фазовые диаграммы упорядоченных систем 625  
Сытник Н. М. Термодинамическое обоснование выбора оптимального модификатора для условий дуговой сварки 634  
Эткин В. А. Метод исследования линейных и нелинейных необратимых процессов 642

### Химическая кинетика и катализ

- Абызов А. М., Смирнов Е. П. Исследование взаимодействия  $N_2O$  с графитом и алмазом в импульсном режиме 652  
Коробков В. Ю., Калечиц И. В. Кинетика термоллиза пара-замещенных 1,2-диарилэтанов. Влияние заместителей на изменение прочности  $CH_2-CH_2$ -связи 657  
Андреев Б. М., Глебова Е. Р. Кинетика изотопного обмена кислорода между водой и углекислым газом в присутствии активированного угля и цеолита 666

### Физическая химия растворов

- Липес В. В., Куркчи Г. А. О самоассоциации гидропероксидов 672  
Стоянов Е. С., Чижевская С. В., Шаронов А. В., Чежмарев А. М. Исследование ассоциатов, образующихся при экстракции  $HNO_2$  трибутилфосфатом в присутствии  $HNO_3$ , методом ИК-спектроскопии 677  
Чеботарев А. Н., Качан С. В. Потенциометрическое титрование разбавленных водных растворов HF азотсодержащими органическими основаниями. I. Моноамины 682  
Чеботарев А. Н., Качан С. В. Потенциометрическое титрование разбавленных водных растворов HF азотсодержащими органическими основаниями. II. Диамины 688  
Бурмистров В. А., Александрыйский В. В., Койфман О. И. Ориентационные свойства комплексов с водородной связью немезоморфный компонент — жидкий кристалл. Нематические растворы *n*-нитроанилина 694

### Строение вещества и квантовая химия

- Герасимов А. А., Савенков Ю. В. Анизотропное взаимодействие и структурное упорядочение в системе фрагментируемых молекул 699  
Ермилов А. Ю., Немухин А. В., Степанов Н. Ф. К описанию вертикальных электронных спектров моногалогенидов переходных металлов в рамках модельных представлений 707  
Сафонов А. А., Багатурьянц А. А. Применение нелокального псевдопотенциала Ag в молекулярных расчетах 712  
Мигин А. В. Табулирование потенциальной кривой двухатомной молекулы в неэмпирическом расчете 716  
Пацаева С. В., Южаков В. И., Васильев С. С. Оптические проявления различных молекулярных форм нейтрального красного в растворах 722



## Физическая химия поверхностных явлений

- Бельков В. М. Кинетика вакуумной капиллярной пропитки бипористых гранул индивидуальными жидкостями . . . . . 728
- Самчук С. А., Козик О. И., Смирнова Н. П., Еременко А. М., Покровский В. А., Чуйко А. А. Особенности взаимодействия хинолина с поверхностью дисперсного диоксида кремния в электронно-возбужденном состоянии . . . . . 736
- Давыдов А. А., Итина Г. В., Курина Л. Н. Изучение адсорбции водорода на оксидном Zn - Cr - K-катализаторе синтеза спиртов методами термодесорбции и инфракрасной спектроскопии . . . . . 741

## Физическая химия процессов разделения. Хроматография

- Береснев А. Н., Кириевская М. М., Станьков И. Н., Сакодынский К. И., Петрунин Б. А. Аддитивная схема расчета индексов удерживания фосфорорганических соединений . . . . . 747
- Стоянова О. Ф., Измайлова Д. Р., Селеменев В. Ф., Углянская В. А., Котова Д. Л. Состояние гидроксигруппировок в ионитных комплексах железа (III) . . . . . 757

## Фотохимия и магнетохимия

- Березин В. М., Демченко Ю. Б., Карих П. И. Влияние постоянного магнитного поля на скорость испарения халькогена из  $\alpha$ -Ag<sub>2+6</sub>S . . . . . 764

## Биофизическая химия

- Кузнецов И. А., Станиславский О. Б. Электропроводность ТРНК: расчет констант диссоциации и предельных электропроводностей рибонуклеатов щелочных металлов . . . . . 770

## Прочие вопросы физической химии

- Леляк А. И., Варакин Н. А., Трухачев Г. В., Смыслов П. А., Костровский В. Г. Давление водяного пара сухой эмульсии вода - полидиметилсилоксан, стабилизированной твердыми частицами аморфной окиси кремния . . . . . 779
- Казяков Н. В., Казначеев А. В., Сонин А. С. Вязкоупругие свойства нематика в системе дисульфидиндантрон - вода . . . . . 783

## Краткие сообщения

- Альпер Г. А., Куликова Е. Ю., Сидорычева А. В., Крестов Г. А. Использование теории масштабных частиц для расчета некоторых термодинамических параметров в растворе . . . . . 789
- Ниженко В. И., Флока Л. И., Хуля Г. П. Состав и свойства поверхности двойных металлических расплавов железа, кобальта и никеля с оловом . . . . . 791
- Семеновская Т. Д., Шепетюк Л. В., Калиничев А. И. Влияние равновесных факторов на кинетику обмена ионов в системах Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, H<sup>+</sup> - слабодиссоциирующий ионит . . . . . 795
- Цаплев Ю. Б. Хемилюминесценция в кислой среде . . . . . 799
- Холманский А. С., Кологило Н. В., Румянцев Б. М., Будилова И. Ю., Дюмаев К. М. Поверхностная активность диацетиленов и электропроводность пленки Ленгмюра - Блоджетт кадмиевой соли нонакозадин-10,12-карбонной кислоты . . . . . 803
- Лозовский А. Д., Панеш А. М., Симонов А. П. Влияние предварительного ионного облучения кремния на состояние системы Si(100)-H<sub>2</sub>O в интервале 300-1000 К . . . . . 806
- Кужель Л. М., Лебедев Н. И., Михаленко И. И., Ягодовский В. Д. Кондуктометрическое изучение хемосорбции метана на пленках никеля, модифицированных кислородом и серой . . . . . 810
- Демин С. Н., Абросимов Б. Г., Колжер А. М. Расчет неаддитивного вклада в избыточную свободную энергию растворов сильных электролитов . . . . . 812

<i>Ясинский О. А., Русаков А. И., Филиппова Т. П., Миронов Г. С.</i> Электронные спектры поглощения ароматических соединений с амидными связями. Орбитальная природа и структура возбуждения . . . . .	816
<i>Касимов Н. С., Сысоев В. М.</i> Масштабное преобразование фазового пространства и интегральные уравнения для радиальной функции распределения . . . . .	819
<i>Лукьянова В. А., Тимофеева Л. П., Козина М. П., Казимирчик И. В., Котельникова Т. А.</i> Энтальпии образования некоторых полициклических углеводородов . . . . .	824
<i>Лукьянова В. А., Тимофеева Л. П., Козина М. П., Кирич В. Н., Тараканова А. В.</i> Энтальпии образования некоторых ненасыщенных циклических углеводородов . . . . .	828
<i>Шейман М. С., Рабинович И. Б., Нистратов В. П., Смирнова Н. Н., Камелова Г. П., Климов К. Н., Зорин А. Д.</i> Низкотемпературная теплоемкость и термодинамические функции трипроцилалюминия и диизобутилгидрида алюминия . . . . .	831
<i>Кужель Л. М., Михаленко И. И., Ягодовский В. Д.</i> Адсорбция водорода на никель-серебряных пленках . . . . .	837
<i>Киселев В. В., Панкина Г. В., Чернавский П. А., Лукин В. В.</i> Применение термоманнитного анализа для исследования системы $Fe_2Al_2O_6$ . . . . .	839
<i>Петров В. Ф., Гребенкин М. Ф., Павлюченко А. И., Смирнова Н. И.</i> Рентгеноструктурные параметры нематической фазы некоторых производных пиридина и 5,6,7,8-тетрагидрохинолина . . . . .	842

### Методы и техника физико-химических исследований

<i>Рожм И. П., Лепешкин А. М., Роцин Б. Д., Мухин А. Д., Гурьянова Е. Н.</i> Жидкостной калориметр с пьезокварцевым преобразователем. Теплоты образования комплексов бромистого алюминия и треххлористого галлия с кетонами . . . . .	846
---	-----

### Дискуссии

<i>Вейцман Э. В.</i> О поверхностном натяжении твердых тел . . . . .	850
--	-----

### Письма в редакцию

<i>Березин Г. И.</i> Описание чистых жидкостей на основе теории полимолекулярной адсорбции БЭТ . . . . .	853
--	-----

### Рецензии

<i>Грязнов В. М.</i> Рецензия на книгу «Энергетика, механизм и динамика ферментативного катализа» . . . . .	855
<i>Зорин З. М.</i> Рецензия на книгу Б. В. Дерягина «Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок» . . . . .	856

*Редакционная коллегия:*

**В. В. ГРОМОВ, В. М. ГРЯЗНОВ, Л. В. ГУРВИЧ, В. А. ДАВАНКОВ,  
В. М. ЖУЛИН, О. Г. ЛАРИОНОВ, Я. С. ЛЕБЕДЕВ, А. А. ЛОПАТКИН,  
В. В. ЛУНИН, И. А. МЯСНИКОВ, Ю. А. ПЕНТИН, О. М. ПОЛТОРАК,  
А. Я. РОЗОВСКИЙ, Л. Н. СИДОРОВ, А. П. СИМОНОВ, Н. Ф. СТЕПАНОВ,  
С. Ф. ТИМАШЕВ, В. П. ЧИЖКОВ, Н. А. ЧУМАЕВСКИЙ, В. И. ШИМУЛИС**

*Главный редактор* **В. М. ГРЯЗНОВ**

*Заместители главного редактора*

**И. А. МЯСНИКОВ, Ю. А. ПЕНТИН**

*Ответственный секретарь* **В. В. ГРОМОВ**

Тел. 227-00-14, доб. 29-28

*Зав. редакцией* **Н. М. Беленкина**

*Технический редактор* **В. П. Набогова**

---

Сдано в набор 24.12.90	Подписано к печати 12.02.91	Формат бумаги 70×100 <sup>1</sup> / <sub>16</sub>		
Высокая печать	Усл. печ. л. 23,4	Усл. кр.-отт. 34,3 тыс.	Уч.-изд. л. 27,1	Бум. л. 9,0
	Тираж 1450 экз.	Зак. 875	Цена 4 р. 00 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

## РАДИОСПЕКТРОМЕТР ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА АЭ 4700

АЭ 4700 — малогабаритный радиоспектрометр электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) трехсантиметрового диапазона с микропроцессорным управлением. Он используется для решения научно-исследовательских и прикладных задач в лабораторной, производственной и клинической практике, в биологии, геологии, в биомедицинских, физико-технических и других исследованиях.

Встроенная микро-ЭВМ значительно расширяет использование радиоспектрометра, реализуя выполнение следующих функций: задание параметров регистрации спектра, сглаживание спектра, выделение фрагмента спектра, вывод спектра на самописец, метрологическая проверка.

Выбор функций осуществляется посредством простого, удобного организованного диалога, с использованием специализированных клавиатуры (20 клавиш) и алфавитно-цифрового графического дисплея (16×16 символов, 256×256 точек).

Управлять радиоспектрометром можно и от внешней ЭВМ, а также передавать информацию от радиоспектрометра внешней ЭВМ посредством интерфейса типа ИРПР.

**Блок спектрометрический радиоспектрометра АЭ 4700 содержит следующие функциональные узлы:**

- датчик ЭПР (электромагнит, резонатор, тракт сверхвысокой частоты (СВЧ), предусилитель и схема автоматической подстройки частоты (АПЧ));
- устройство управления магнитным полем на основе датчика Холла;
- устройство автоматической настройки тракта СВЧ;
- источники питания электромагнита, усилителя мощности модулятора, генератора СВЧ.

### ТЕХНИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ

Рабочая частота генератора СВЧ, ГГц . . . . .	9,4±0,4
Чувствительность, спин/Т . . . . .	не более 1·10 <sup>15</sup>
Относительная разрешающая способность . . . . .	не более 2·10 <sup>-5</sup>
Нестабильность резонансных условий, 1/ч . . . . .	не более 5·10 <sup>-5</sup>
Мощность генератора СВЧ, мВт . . . . .	не менее 50
Ослабление мощности генератора СВЧ, мВт . . . . .	не менее 40
Диапазон изменения индукции поляризующего поля, Т	0,025...0,7
Частота модуляции магнитного поля, кГц . . . . .	100
Дискретность регистрации спектрограмм, количество точек . . . . .	4096
Габаритные размеры каждого из двух блоков, мм	420×450×270
Масса радиоспектрометра, кг . . . . .	не более 80

**За справками обращаться по адресу:**

290014, Львов, ул. Нищинского, д. 35 Львовское производственное объединение «Микроприбор» им. 60-летия Советской Украины

## ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE SPECTROMETER AE 4700

The AE 4700 is a microprocessor-controlled small-size electron paramagnetic resonance (EPR) spectrometer of the 3-cm wave band. *It is used to solve scientific research and applied problems in laboratory, production and clinical practice, in biology, geology, in biomedical, physicotecnical and other studies.*

A built-in computer considerably widens the field of application of the spectrometer, realizing the execution of the following functions:  
 setting spectrum recording parameters,  
 spectrum smoothening,  
 spectrum fragment separation,  
 spectrum output to a recorder,  
 metrological check of calibration.

The selection of the functions as well as the operation in each function is accomplished by means of a simple conveniently organized dialog with use of a specialized keyboard (20 keys) and an alphanumeric display (16×16 characters, 256×256 points).

The spectrometer can be also controlled from an external computer. Data can be transferred from the radio spectrometer to the external computer via type IRPR interface.

**The spectrometric unit of the AE 4700 spectrometer comprises the following functional sub-units:**

- EPR transducer (electromagnet, resonator, super-high frequency (SHF) channel, preamplifier and automatic frequency control (AFC) circuit);
- magnetic field control circuit based on Hall generator;
- circuit for automatic adjustment of the SHF channel;
- power supply units for electromagnet, for modulator power amplifier for SHF oscillator.

### SPECIFICATIONS

SHF oscillator operating frequency, GHz . . . . .	9.4±0.4
Sensitivity, Spin/T, not over . . . . .	1.10 <sup>15</sup>
Relative resolution, not over . . . . .	2.10 <sup>-5</sup>
Resonance conditions instability, 1/h, not over . . . . .	5.10 <sup>-5</sup>
SHF oscillator power, mW, not below . . . . .	50
SHF oscillator power attenuation, mW, not below . . . . .	40
Range of variation of polarizing field induction, T . . . . .	0.025...0.7
Magnetic field modulation frequency, kHz . . . . .	100
Discreteness of spectrogram recording, number of points . . . . .	4096
Overall dimensions of each of two units, mm . . . . .	420×450×270
Mass of radiospectrometer, kg, not over . . . . .	80

РЕКЛАМА. РЕКЛАМА. РЕКЛАМА.

## ***ИВТАНТЕРМО-ПК***

### **БАЗА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ДАННЫХ НА ПЕРСОНАЛЬНОМ КОМПЬЮТЕРЕ**

База содержит термодинамические свойства свыше 2300 веществ — соединений 90 химических элементов. Представленные данные позволяют проводить термодинамический анализ различных физико-химических процессов, используемых в химической технологии, энергетике, металлургии, при разработке мероприятий для защиты окружающей среды и т. д.

Основная особенность ИВТАНТЕРМО состоит в том, что вся термодинамическая информация не заимствована из справочников и других баз данных, а рассчитана на основании критически отобранных исходных величин, полученных в специально поставленных экспериментальных исследованиях и с помощью экспертного анализа всех первичных данных, имеющихся в литературе.

Программная система ИВТАНТЕРМО обеспечивает простой доступ к данным и проведение расчетов с их использованием посредством «меню» и контекстно-чувствительной «помощи».

#### **ОСНОВНЫЕ ПРИКЛАДНЫЕ ФУНКЦИИ СИСТЕМЫ:**

- поиск химических формул веществ по заданным пользователем химическим элементам;
- расчет таблиц термодинамических свойств индивидуальных веществ в различных форматах;
- расчет термодинамических параметров химических реакций;
- расчет состава произвольной многокомпонентной многоэлементной системы;
- ввод данных пользователя в базу.

#### **НЕОБХОДИМОЕ ОБОРУДОВАНИЕ:**

- персональный компьютер, совместимый с IBM-AT, использующий операционную систему DOS 3.0 или более позднюю версию;
- оперативная память не менее 640 КВ и память на жестком диске не менее 2,5 МВ;
- система распространяется на гибких дискетах высокой плотности.

*С запросами на приобретение ИВТАНТЕРМО-ПК обращаться по адресам:*

127412 Москва, И-412, Ижорская ул., д. 13/19, ИВТАН,  
Термоцентр АН СССР, тел. 484-20-38, проф. Л. В. Гурвичу

Dr. William Begell, President, Hemisphere Publishing  
Corporation, 79 Madison Avenue, New York,  
tel. (212) 725-1999