

Том 67, Номер 7

Июль 1993

ISSN 0044-4537

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Главный редактор

В.М. Грязнов

действительный член Российской академии наук



МАИК НАУКА

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 67 № 7 1993 Июль

Основан в 1930 г.
Выходит 12 раз в год
ISSN: 0044-4537

Главный редактор
В.М. Грязнов

Заместители главного редактора
И.А. Мясников, Ю.А. Пентин

Ответственный секретарь
В.В. Громов

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**

Зав. редакцией **Н.М. Беленкина**

Адрес редакции: 103064, Москва, ул. Обуха, 10, НИФХИ им. Л.Я. Карпова,
тел. 227-00-14, доб. 29-28

**Москва
Международная академическая
издательская компания "Наука"**

СОДЕРЖАНИЕ

Том 67, номер 7, 1993

Методы локального контроля электрических параметров в объеме диэлектриков
А. Г. Розно 1317

Компьютерное исследование структуры и свойств некристаллических оксидов
гомологического ряда MeO_2
Д. К. Белащенко 1330

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

К термодинамике растворимости симметричных халькогенидов никеля и кобальта
Г. В. Макаров, Н. Я. Воевода, В. В. Батраков, Т. В. Кудашева 1338

Термодинамическая устойчивость фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$
Н. И. Мацкевич, Т. Л. Попова, В. А. Титов, В. С. Кравченко, В. П. Шабурова, О. Г. Потапова 1342

Расчет стандартных энтальпий сольватации катионов на основе термодинамического цикла
А. И. Мишустин, В. Ф. Столыпин 1345

Изобарная теплоемкость бинарных растворов *n*-бутилового и *n*-гексилового спиртов
при высоких давлениях
Я. М. Назиев, М. М. Баширов, М. А. Талыбов 1348

Термодинамические свойства сверхпроводников в системе Y-Ba-Cu-O
I. Фаза $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+z}$
Г. Ф. Воронин, С. А. Дегтярев 1351

Термодинамические свойства сверхпроводников в системе Y-Ba-Cu-O
II. Фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{14+w}$ и их равновесия с $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+z}$
С. А. Дегтярев, Г. Ф. Воронин 1355

Стандартные энтальпии образования кристаллических триодидов эрбия и лютетия
М. Ю. Фуркалюк, В. Я. Леонидов, В. Ф. Горюшкин 1361

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Кинетические закономерности и механизм взаимодействия гидропероксида кумола
со сверхоснованием диметилсульфоксид-щелочь
А. С. Лявинец, А. Ф. Чобан, К. А. Червинский 1364

Титанотермическое контактное восстановление оксидов на железе и стали
Л. С. Киреев, В. П. Холодов, В. Н. Чиканов, В. В. Пешков 1369

Условия возникновения пространственных структур
при протекании бимолекулярной реакции
П. Е. Стрижак 1373

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Изменение энтропии растворов электролитов при переходе в стандартное состояние
В. П. Васильев 1377

Исследование структуры водного раствора бромида лития рентгенодифракционным методом
А. Х. Валеев, И. В. Шишкин, В. Н. Тростин 1380

Гидродинамическая модель гидратации ионов
II. Задача Стокса о стационарном обтекании заряженной сферы,
погруженной в жидкость с переменной вязкостью
Ю. В. Гуриков 1383

Термодинамические свойства растворов в *N*-метилпирролидоне
III. Теплоемкость и объемные свойства растворов иодидов щелочных металлов
В. А. Василев, А. Н. Новиков 1387

Термодинамические свойства растворов в N-метилпирролидоне	
IV. Стандартные значения парциальных молярных теплоемкостей и объемов ионов <i>В. А. Василев, А. Н. Новиков</i>	1391
Термодинамические свойства растворов в N-метилпирролидоне	
V. Термодинамические свойства и сольватация ионов <i>В. А. Василев, А. Н. Новиков</i>	1394
Диэлектрические свойства водных растворов полиэтиленгликолей с различными молекулярными массами <i>Т. А. Жиликова, О. Т. Николов, В. Я. Малеев</i>	1396
Структурные аспекты гидратации ионов лития в водных растворах электролитов <i>П. Р. Смирнов, В. Н. Тростин</i>	1401

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

О взаимодействии аксиально симметричных точечных дефектов в нематических жидких кристаллах <i>С. В. Кушнарев, Т. В. Кушнарева, В. К. Першин</i>	1406
Электронное строение ацетилацетоната кобальта(III) и его γ -галогензамещенных по данным рентгеновской эмиссионной и фотоэлектронной спектроскопии <i>О. Л. Щека, А. Ю. Устинов, В. Д. Юматов</i>	1409
Тонкая структура спектров флуоресценции тетрагидроксиантрахиона, адсорбированного на кремнеземах при низких температурах <i>Е. А. Гаспилов, К. В. Михайлова, А. М. Еременко, Н. П. Смирнова</i>	1413
Структурно-релаксационный механизм электропроводности кристаллов <i>А. Э. Масунов, О. П. Гладких, П. М. Зоркий</i>	1418

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

О влиянии нуклеофилов на образование и превращения катион-радикалов на поверхности алюмосиликатов <i>М. В. Вишневецкая, Б. В. Романовский</i>	1422
Фрактальность поверхности частиц технического углерода <i>Н. А. Эльтекова, Г. И. Раздьяконова, Ю. А. Эльтеков</i>	1426
Адсорбция CO ₂ двухкомпонентным адсорбентом на основе оксидов циркония и марганца <i>Л. М. Шарыгин, В. Г. Пономарев, В. М. Галкин, И. Г. Нистель</i>	1431
Исследование адсорбционных свойств димелемона методом газовой хроматографии <i>Т. Б. Гаврилова, Ю. С. Никитин, Т. А. Рудницкая, А. И. Финкельштейн</i>	1436
Адсорбционные свойства поляризованных углей	
I. Влияние поляризации на поверхностные группы <i>Д. А. Свешикова, А. Н. Абакаров, А. В. Дрибинский, М. М. Гафуров, Т. Ю. Кулешова, П. А. Салтыков, А. В. Ширков</i>	1439
Адсорбционные свойства поляризованных углей	
II. Адсорбция ионов Sr ²⁺ и Ca ²⁺ на предварительно поляризованных углях <i>А. Н. Абакаров, Д. А. Свешикова, А. В. Дрибинский, М. М. Гафуров</i>	1444
Адсорбционные свойства поляризованных углей	
III. Электросорбция ионов Sr ²⁺ и Ca ²⁺ <i>А. Н. Абакаров, Д. А. Свешикова, А. В. Дрибинский, М. М. Гафуров, Ш. О. Шейхов, Т. Ю. Кулешова, П. А. Салтыков, А. В. Ширков</i>	1449
Взаимосвязь адсорбционных и электрофизических свойств наполненных полимеркомпозиционных материалов <i>Д. Ю. Годовский, В. Я. Сухарев, А. В. Волков, М. А. Москвина</i>	1452
Восстановление тетранитрометана феррицианидом в водных растворах неионных поверхностно-активных веществ <i>М. В. Алфимов, И. Ю. Виеру, А. Н. Петров</i>	1460
Зависимость адсорбционных свойств γ -Fe ₂ O ₃ от количества поверхностных гидроксильных групп <i>Б. В. Кузнецов, Т. А. Рахманова, Е. А. Симанович</i>	1464

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

- Разделение бинарных смесей в окрестности критической точки
при комбинированном воздействии гравитационного поля и градиентов температуры
Э. П. Гарсеванишвили, И. Г. Гвердцители 1469
- Зависимость газохроматографических параметров удерживания
простейших галогенсодержащих соединений от их физико-химических характеристик
И. Г. Зенкевич, С. В. Конюхова, Б. Н. Максимов 1474
- Газохроматографические свойства фенилсодержащих метакрилатных полимеров
Н. П. Платонова, О. Г. Татаурова, Р. А. Булгакова, И. Градил, Ф. Швец 1480
- Комплексообразование меди(II) с водой, аммиаком и этилендиамином
в перфторированных сульфокатионитовых мембранах
по данным электронного парамагнитного резонанса
С. А. Чижанов, В. И. Волков, А. В. Воробьев, В. В. Валуев 1483
-

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

- Химическая связь и магнитное взаимодействие в соединениях пентавалентного урана
со структурой флюорита
Г. В. Ионова, А. А. Киселева 1489
- Фотоиндуцированное окисление родамина 6Ж в водной суспензии диоксида титана
Н. А. Кузнецова, О. Л. Калия 1492
-

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Особенности механизма термоинактивации β -галактозидазы в различных условиях хранения
Л. Ф. Атякшева, Е. С. Чухрай, О. М. Полторак 1496
- ЭПР-томография зерна пшеницы
О. В. Трофанчук, Р. Г. Яхин, А. В. Анисимов, К. Л. Аминов, Д. Р. Алеев, Б. М. Одинцов 1499
-

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

- Исследование контактного плавления методом молекулярной динамики
В. С. Знаменский, П. А. Савинцев, П. Ф. Зильберман 1504
- Кинетика твердофазной экстракции меди
при механоактивации ее соединений в смеси с солями аммония
С. Ф. Тимашев, А. Б. Соловьева, М. А. Ляпунова, И. В. Колбанев 1508
- Физико-химические процессы в высокотемпературных сверхпроводящих
керамических материалах при воздействии ионизирующего излучения
В. В. Громов 1511
- Физико-химические основы отклика электропроводности
полупроводниковых оксидных сенсоров в жидких средах
I. Кинетика отклика сенсора
И. А. Мясников 1517
- Физико-химические основы отклика электропроводности
полупроводниковых оксидных сенсоров в жидких средах
II. Роль полярности растворителей
И. А. Мясников 1523
-

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

- Высокая растворимость углеводов и эффекты ионного высаливания
в водной азотной кислоте
Е. С. Рудаков, А. И. Луцык, Г. Г. Гундилович 1528
- Частота валентного колебания иминной связи в ИК-спектре поглощения
производных фенилгидразона ацетофенона
Дж. А. Кереселидзе 1530

Особенности взаимодействия мезогенных молекул в смешанных ленгмюровских монослоях <i>Л. А. Батраченко, Л. Н. Лисецкий, В. В. Лях</i>	1531
Адсорбционные процессы на границе твердой и жидкой фаз при осаждении глинистых суспензий <i>И. Ю. Никитина</i>	1534
Поверхностные свойства поляризованных кварцевых дисперсий <i>В. А. Матвиенко</i>	1536
Расчет энтропии кислорода, растворенного в ванадии <i>Р. Ф. Балабаева, И. А. Васильева</i>	1539
Точечные дефекты и испарение моноатомной пленки <i>М. М. Казымов, С. И. Машаров, А. А. Мехрабов</i>	1541
Гидратационные свойства катионообменных мембран, насыщенных аминокислотами <i>В. Ф. Селеменев, В. А. Шапошник, Т. В. Елисеева, Д. Л. Котова</i>	1544
Расчет магнитной восприимчивости пятивалентных соединений урана с октаэдрическим окружением <i>Г. В. Ионова</i>	1548
Обобщение критерия устойчивости для нестационарных режимов химической реакции в неподвижной среде <i>Д. Б. Чайванов</i>	1550
Альтернативный способ оценки предельных значений коэффициентов активности органических соединений в водных растворах <i>Э. М. Агрес</i>	1552
Энтальпии сгорания и образования 6-хлорбензоксазолон-2 и этилового эфира 2-[4(6-хлорбензоксазолил-2-окси)фенокси]пропионовой кислоты <i>Т. И. Громова, С. З. Рудакова</i>	1554
Одномерная решеточная модель адсорбции из бинарного раствора <i>В. В. Ягов, А. А. Лопаткин</i>	1557
Изменение физико-химических свойств водных растворов под влиянием электромагнитного поля <i>В. И. Лесин, А. Г. Дюнин, А. Я. Хавкин</i>	1561
О поглощении жидкости бипористой средой <i>П. П. Золотарев</i>	1563
Адсорбция поливинилхлорида из различных растворителей на твердой поверхности <i>И. С. Родзивилова, Г. П. Овчинникова, Н. Н. Бух, М. Н. Рахлевская</i>	1565

ХРОНИКА

Физико-химические основы хроматографии в работах М. С. Цвета (К 90-летию открытия хроматографии) <i>К. И. Сакодынский</i>	1567
---	------

Сдано в набор 29.01.93 г.	Подписано к печати 21.05.93 г.	Формат бумаги 60 × 88 ¹ / ₈
Офсетная печать	Усл. печ. л. 32.0	Уч.-изд. л. 31.6
Тираж экз. 1059 экз.	Зак. 4380	Бум. л. 16.0
		Цена 27 р. 00 к.

УДК 541.8

МЕТОДЫ ЛОКАЛЬНОГО КОНТРОЛЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ В ОБЪЕМЕ ДИЭЛЕКТРИКОВ

© 1993 г. А. Г. Розно

Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

Поступила в редакцию 15.09.92 г.

Описаны теоретические основы, способы технической реализации и примеры применения неразрушающих методов контроля величины и пространственного распределения объемных электрических параметров – потенциала, напряженности поля, плотности заряда в различных по свойствам диэлектриках. Методы основаны на преобразовании электростатических величин в электрический импульс с помощью бегущих акустических волн. Показано, что использование данных методов в физической химии основано на фундаментальной связи электрических свойств материала с его составом и структурой. С помощью прямого неразрушающего контроля объемных электрических параметров определено пространственное распределение примесей и дефектов, образующихся в объеме твердого тела при различных внешних воздействиях.

В качестве примеров приведены результаты исследования с помощью электроакустических методов процессов диффузии и радиационного окисления в полимерах.

Основное свойство диэлектриков – низкая проводимость – непосредственно обуславливает большое (иногда измеряемое годами) время релаксации неравновесных электрических состояний, т.е. состояний, когда в объеме материала имеется в общем случае макроскопический электрический заряд и связанное с ним неоднородное электрическое поле. В некоторых специальных случаях, когда неравновесный заряд располагается только на поверхности диэлектрика, соответствующее поле может быть однородным (не следует смешивать этот случай с известным из электростатики, когда заряд изолированного тела распределяется на поверхности равновесным образом и поле в объеме отсутствует).

Как комбинацию объемного и поверхностного заряда можно при макроскопическом подходе рассматривать и неоднородную поляризацию, которая в совокупности с зарядом является одной из составляющих неравновесной электризации диэлектрика.

Причины, приводящие к электризации, весьма разнообразны и связаны с внешним воздействием на материал [1 - 5]. Данное явление во многих случаях имеет существенное практическое значение, причем может быть как вредным, так и полезным. Хорошо известны негативные последствия статической электризации при механической обработке в различных производствах; электризация диэлектриков, используемых в электротехнике, серьезно влияет на их эксплуатационные свойства [6, 7]. С другой стороны, искусственно электризуемые материалы (электреты) имеют широкое и разнообразное применение [1, 8].

Практические аспекты определили в основном и направления исследований в данной области. Во-первых, это теоретическое моделирование процессов образования неравновесного заряда, поляризации и их релаксации. Во-вторых, разработка методов контроля основных электрических параметров, характеризующих эти процессы. Наиболее полным решением последней задачи является создание методов, позволяющих неразрушающим образом контролировать электрические параметры – потенциал, напряженность поля, плотность заряда, поляризацию в объеме диэлектрика (точнее, достаточно контролировать только некоторые из них, так как они взаимосвязаны). При этом контроль должен быть локальным, так как в общем случае измеряемые величины неоднородны.

Создание подобного экспериментального метода позволяет получить максимум информации о процессах электризации в практически важных случаях и обеспечить проверку эффективности теоретических моделей. В более широком плане подобный метод позволяет проводить локальный контроль электрических и связанных с ними физико-химических процессов.

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ В ОБЪЕМЕ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Задача создания неразрушающего и универсального метода объемных электрических измерений практически исключает использование вводимых в объем электродов (зондов). Поэтому все применяемые и разрабатываемые для этой цели методы измерения – бесконтактные.

Особенности измерения электрического параметра, например, напряженности поля, в объеме твердого материала лучше всего видны при сравнении данной задачи с задачей измерения этой же величины в вакууме. Одним из наиболее чувствительных методов такого рода является метод отклонения электронного пучка [9]. Он заключается в измерении отклонения ускоренного электрона от первоначальной (в отсутствие измеряемого поля) траектории при прохождении через область, содержащую поле.

Создать аналогичный метод для измерения напряженности поля в объеме твердого тела принципиально невозможно. Это следует уже из того, что измеряемое статическое макроскопическое поле является по существу средним, причем его абсолютная величина значительно меньше, чем величина составляющих его быстро меняющихся во времени и пространстве микроскопических полей. Поэтому влияние макроскопического поля, например, на движение электрона в диэлектрике не может быть вычислено без учета взаимодействия со средой и, следовательно, без учета конкретных свойств материала (это в том случае, когда такое вычисление вообще возможно). На практике же процесс измерения сводится к контролируемому воздействию на диэлектрик и определению зависимости результатов воздействия от состояния материала – наличия в нем электрического поля и поляризации.

По способам воздействия на изучаемый материал можно выделить оптические, радиационные, тепловые, акустические методы.

Оптические методы основаны на локальном исследовании оптических и фотоэлектрических эффектов. При этом может регистрироваться влияние поля на поглощение света (эффект Штарка) [10], индуцированное полем двойное лучепреломление [11, 12], фотопроводимость [13]. Каждый из этих эффектов в твердом теле является результатом коллективного взаимодействия поляризованных в электрическом поле молекул со световым потоком. Например, эффект Штарка определяется величиной среднего по времени локального поля, действующего на поглощающий ион, которое с учетом поляризации, вообще говоря, не совпадает с величиной макроскопического электрического поля. Двойное лучепреломление возникает в результате индуцированной внешним полем анизотропии, которая обусловлена несколькими причинами: эффектом Керра, смещением ионов, макроскопической деформацией материала. Фотопроводимость также в общем случае функция ряда параметров, индивидуальных для каждого материала.

Радиационные методы используют влияние макроскопического электрического поля на прохождение заряженных частиц через вещество [14, 15] или явление радиационной проводимости при локальном воздействии ионизирующего из-

лучения на электризованный материал [16 - 18]. В первом случае теоретическое обоснование метода измерения должно включать анализ процесса прохождения заряженной частицы через материал, который полностью определяется его составом и структурой, во втором – необходим учет индивидуальных особенностей материала, влияющих на радиационную проводимость.

Тепловые методы – термоимпульсный [19] и метод “фурье-преобразования” [20] используют для измерения объемной электризации регистрацию электрического сигнала, генерируемого образцом, в котором создается изменяющееся во времени температурное поле. Эффект связан с неоднородным тепловым расширением материала и соответствующим перемещением заряда. В первом случае температурное поле создается тепловым импульсом, воздействующим на одну из поверхностей образца, во втором – внешний тепловой поток периодически меняется во времени. В этом случае основной проблемой является учет температурной зависимости диэлектрической проницаемости, так же как ее зависимости от плотности материала, изменяющейся при тепловом расширении.

Любой из упомянутых методов может в определенных условиях иметь преимущества и недостатки. Упоминание проблем, возникающих при разработке методов контроля объемных электрических параметров, имеет целью подчеркнуть их неизбежность и необходимость тщательного анализа процесса измерения с учетом индивидуальных свойств исследуемого материала.

Электроакустические методы объемных электрических измерений. Впервые в 1976 году в работе [21] была рассмотрена возможность измерения распределения напряженности электрического поля по толщине плоского образца диэлектрика с помощью бегущей акустической волны ступенчатой формы. Путем достаточно простого расчета было показано, что электрический ток, возникающий в цепи замыкания образца, в каждый момент времени пропорционален напряженности поля в плоскости фронта волны. Реализация данного принципа была впервые осуществлена в 1979 году в работе [22] с тем различием, что вместо ступени деформации волна имела вид узкой зоны деформации. Различие определялось особенностями техники, использованной для возбуждения волны (лазерный импульс). В работе [23] акустическая волна возбуждалась с помощью пьезоэлектрического преобразователя и имела ступенчатую форму. С тех пор в данной области проведено значительное количество работ, однако лазерный и пьезоэлектрический методы генерации акустической волны контролируемой формы остаются основными. Значительный вклад в развитие теории и техники “акустического зондирования” внесли также работы [24 - 26].

В 1981 году был предложен “сопряженный” “акустическому зондированию” метод измерения объемных акустических параметров [27]. Он заключается в регистрации акустического отклика электризованного образца при подаче на него внешнего импульса напряжения. Было показано, что форма генерируемой образцом акустической волны однозначно описывает распределение электрического поля и заряда. Данный результат был подтвержден в работе [28].

Электроакустические методы измерения обладают качествами, делающими их весьма привлекательными при проведении систематических исследований – исключительным быстродействием, наглядностью получаемых результатов и, следовательно, возможностью их качественной оценки без предварительной обработки. В связи с этим растет их популярность, расширяется круг исследуемых материалов. С другой стороны, последнее обстоятельство порождает проблемы с интерпретацией некоторых данных и требует усиленного внимания к физическим основам методов. Этому вопросу посвящен следующий раздел.

“Акустическое зондирование”. Метод заключается в измерении тока в плоском образце, включенном в электрическую цепь, через который проходит продольная акустическая волна. Волна должна иметь предельно простую пространственно-временную форму. На рис. 1 представлена элементарная схема измерения и использованные на практике варианты формы волны. В случае пьезоэлектрического метода возбуждения волны она описывается соотношением (идеализированным):

$$S = S_m, \quad 0 \leq x \leq v_a t, \quad (1)$$

$$S = 0, \quad v_a t < x \leq h.$$

При использовании лазерного метода возбуждения

$$u = u_m, \quad 0 \leq x \leq v_a t, \quad (2)$$

$$u = 0, \quad v_a t < x \leq h,$$

где u – продольное смещение материала при деформации; $S = \partial u / \partial x$ – относительная деформация (или просто деформация); v_a – продольная скорость звука; h – толщина образца. Поскольку система одномерна, то для всех векторных величин здесь и в дальнейшем рассматривается проекция на главную ось.

Сначала рассмотрим вариант (1). При прохождении акустической волны происходит изменение свойств материала и перемещение зарядов. При

этом в образце возникает ток, который определяется из уравнения:

$$\frac{dD}{dt} = \frac{I(t)}{A}, \quad (3)$$

где D – электрическая индукция, A – площадь образца. При этом D записывается в следующей форме:

$$D = D(x) + \delta D(x, t), \quad (4)$$

где $D(x) = \epsilon_s \epsilon_0 E(x)$ – электростатическая индукция в недеформированном образце; ϵ_s – статическая диэлектрическая проницаемость; $\delta D(x, t)$ – изменение индукции в результате деформации.

В частных производных соотношение (3) имеет вид:

$$\frac{\partial \delta D}{\partial t} + \frac{\partial D}{\partial x} \frac{\partial u}{\partial t} = \frac{I(t)}{A}. \quad (5)$$

В дальнейшем удобно представить $D(x)$ в таком виде

$$D(x) = \epsilon_\infty \epsilon_0 E(x) + P(x), \quad (6)$$

где ϵ_∞ – высокочастотная (оптическая) диэлектрическая проницаемость; $P(x)$ – релаксационная поляризация. Соответственно

$$\delta D = \delta(\epsilon_\infty \epsilon_0 E) + \delta P. \quad (7)$$

Теперь, если проинтегрировать (5) по координате, используя (1) и (7), а также очевидное ввиду ма-

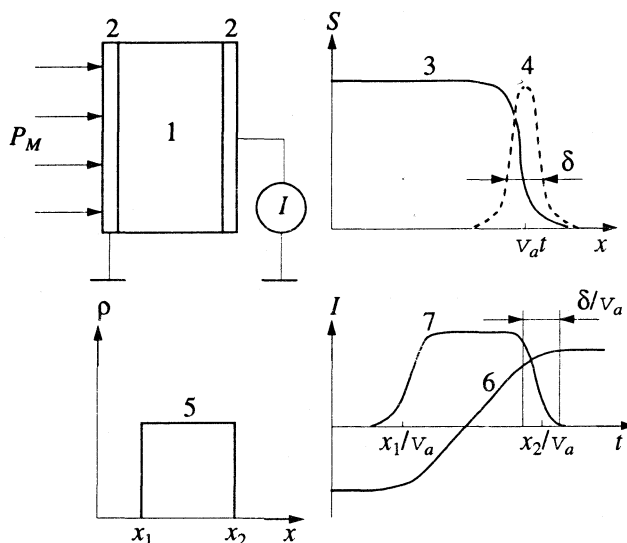


Рис. 1. Принцип метода “акустического зондирования”: 1 – образец, 2 – электроды, P_M – внешний механический импульс, 3 – распределение деформации S в объеме образца при ступенчатой форме акустической волны, 4 – аналогичное распределение в случае волны, имеющей вид узкой зоны деформации, δ – ширина фронта ступени или зоны деформации, 5 – модельное (гипотетическое) распределение заряда ρ в образце, 6 – сигнал отклика образца для ступенчатой формы волны, 7 – сигнал отклика для волны – узкой зоны деформации.

лости деформации соотношение $\delta\epsilon_\infty = (\partial\epsilon_\infty/\partial S)S_m$ и основное свойство бегущей волны

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -v_a \frac{\partial u}{\partial x}; \quad \frac{\partial S}{\partial t} = -v_a \frac{\partial S}{\partial x},$$

то получим:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \epsilon_\infty}{\partial S} \epsilon_0 v_a E(v_a t) S_m - \epsilon_s \epsilon_0 v_a E(v_a t) S_m + \\ + \int_0^h \frac{\partial \delta P}{\partial t} dx = \frac{I(t) h}{A}. \end{aligned} \quad (8)$$

Здесь $E(v_a t)$ – величина напряженности статического поля в исходном образце в плоскости с координатой $x = v_a t$.

Релаксационная поляризация может создаваться различными типами диполей; каждая подсистема одинаковых диполей характеризуется удельной поляризацией (или просто поляризацией) – P_i , поляризуемостью – χ_i и временем релаксации τ_i .

Диэлектрическая проницаемость и параметры релаксационной поляризации связаны соотношением:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{1}{\epsilon_0} \sum_i \frac{\chi_i}{1 + (\omega\tau_i)^2}, \quad (9)$$

где ω – частота.

Рассмотрим изменение при деформировании поляризации, соответствующей какому-нибудь типу диполей. Непосредственно после деформирования $\delta P_i(0) = (\partial P_i/\partial S)S_m$; равновесное значение той же величины $\delta P_i(\infty) = (\partial\chi_i/\partial S)ES_m$; зависимость изменения поляризации от времени после деформирования

$$\begin{aligned} \delta P_i(t) = \frac{\partial P_i}{\partial S} S_m \exp\left\{-\frac{t}{\tau_i}\right\} + \\ + \frac{\partial \chi_i}{\partial S} S_m E (1 - \exp\left\{-\frac{t}{\tau_i}\right\}). \end{aligned} \quad (10)$$

Отсюда с учетом (1) и соотношения $S(x, t) = S(t - x/v_a)$ получим

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \int_0^h \delta P_i dx = \frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{\partial \chi_i}{\partial S} \int_0^{v_a t} E(x) dx - \right. \\ \left. - \exp\left\{-\frac{t}{\tau_i}\right\} \left(\frac{\partial \chi_i}{\partial S} \int_0^{v_a t} E(x) \exp\left\{\frac{x}{v_a \tau_i}\right\} dx + \right. \right. \\ \left. \left. + \int_0^{v_a t} \frac{\partial P_i}{\partial S}(x) \exp\left\{\frac{x}{v_a \tau_i}\right\} dx \right) \right] S_m. \end{aligned} \quad (11)$$

Очевидно, что если $\tau_i \sim h/v_a$, иными словами, если $\epsilon(\omega)$ имеет дисперсию в области частоты

$\omega_0 = 2\pi v_a/h$, то это существенно влияет на результат измерения. Если такая дисперсия отсутствует, т.е. если $h/v_a \tau_i \ll 1$ или $h/v_a \tau_i \gg 1$, то выражение (11) существенно упрощается и может быть представлено в следующем виде:

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial \epsilon}{\partial S}(\omega_0) - \epsilon(\omega_0) \right] \epsilon_0 v_a E(v_a t) S_m + \\ + \left[\frac{\partial P_f}{\partial S}(v_a t) - P_f(v_a t) \right] v_a S_m = \frac{I(t) h}{A}, \end{aligned} \quad (12)$$

где $P_f = \sum P_i$ для тех подсистем диполей, для которых $\tau_i \gg h/v_a$;

$$\epsilon(\omega_0) = \epsilon_\infty + \frac{1}{\epsilon_0} \sum \chi_k$$

для диполей с $\tau_k \ll h/v_a$. Следует заметить, что в величину P_f можно включить равновесную поляризацию в том случае, если материал является пиро- или сегнетоэлектриком, так же как производная $\partial P_f/\partial S$ может содержать пьезоэффект, не зависящий от внешнего электрического поля. И то, и другое явления по существу описываются исходными соотношениями (3) – (7).

В общем виде следует также учесть то обстоятельство, что при быстром деформировании происходит изменение температуры, которое вносит вклад в величины $\partial\epsilon/\partial S$ и $\partial P_f/\partial S$:

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial S} = \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial S} \right)_T + \frac{\partial \epsilon}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial S} \quad (13)$$

и

$$\frac{\partial P_f}{\partial S} = \left(\frac{\partial P_f}{\partial S} \right)_T + \frac{\partial P_f}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial S}, \quad (14)$$

где $\partial T/\partial S = -\alpha M T/C_p$, α – коэффициент теплового расширения, M – модуль упругости, C_p – удельная теплоемкость материала.

Полученные соотношения легко преобразуются при переходе от формы волны (1) к (2). Процедура сводится к дифференцированию (12) по координате:

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial \epsilon}{\partial S}(\omega_0) - \epsilon(\omega_0) \right] \epsilon_0 v_a \frac{\partial E}{\partial x}(v_a t) u_m + \\ + \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{\partial P_f}{\partial S}(v_a t) - P(v_a t) \right] v_a u_m = \frac{I(t) h}{A}. \end{aligned} \quad (15)$$

Метод “импульсной электрострикции”. При воздействии электрического импульса на диэлектрик в нем возникают механические напряжения. При наличии в образце собственного электрического поля и поляризации величина и пространственное распределение этих напряжений будут однозначно связаны с указанными параметрами. Механические напряжения порождают акустическую волну, амплитуда и форма которой может быть зарегистрирована на поверхности образца с

помощью пьезоэлектрического детектора, т.е. преобразована в электрический сигнал.

В соответствии со схемой рис. 2, регистрируемый ток детектора и измеряемое механическое напряжение соотносятся следующим образом:

$$I(t) \sim S(h, t) = \frac{T(h - v_a t)}{M}, \quad (16)$$

где $S(h, t)$ – деформация на поверхности образца, T – распределение механических напряжений, M – модуль упругости. Коэффициент пропорциональности между I и S зависит от характеристик детектора и может быть определен с помощью калибровки.

Электрический импульс имеет вид:

$$\begin{aligned} E &= 0, t < 0, \\ E &= E_0, t \geq 0. \end{aligned} \quad (17)$$

Для расчета механических напряжений удобнее всего использовать общее определение механических сил. Предположим, что часть образца $0 \leq x \leq x_0$ подвергается виртуальному смещению δu . Тогда $T(x_0) = -\delta W / \delta u$, где δW – изменение электрической энергии W при смещении.

Поскольку

$$W = \int_0^h dx \int_0^{E_0} D dE, \quad (18)$$

то

$$T(x_0) = - \int_0^{E_0} dE \int_0^h \frac{\delta D}{\delta u} dx. \quad (19)$$

В общем случае δD и T зависят от времени; в тех случаях, когда их изменение несущественно в течение времени $u \sim h/v_a$ (время регистрации акустического отклика), этой зависимостью можно пренебречь, т.е. считать изменение после подачи электрического импульса мгновенным. Для

определения $\int_0^h \delta D dx$ в (19) можно использовать

(15), так как избранная форма виртуального смещения соответствует (2). Из (7) следует, что для получения решения достаточно проинтегрировать левую часть (15) по времени:

$$\begin{aligned} \int_0^h \delta D dx = \{ & \left[\frac{\partial \epsilon}{\partial S}(\omega_0) - \epsilon(\omega_0) \right] \epsilon_0 [E(x_0) + \\ & + E_0] + \left[\frac{\partial P_f}{\partial S}(x_0) - P_f(x_0) \right] \} \delta u, \end{aligned} \quad (20)$$

где $\epsilon(\omega_0)$ и P_f имеют тот же смысл, что в (12) и (15).

Таким образом, в отсутствие существенной дисперсии $\epsilon(\omega)$ в области $\omega_0 = 2\pi v_a/h$, что является условием корректности измерения, получим:

$$\begin{aligned} T(x_0) = & \left[\epsilon(\omega_0) - \frac{\partial \epsilon}{\partial S}(\omega_0) \right] \epsilon_0 E(x_0) E_0 + \\ & + \left[P_f(x_0) - \frac{\partial P_f}{\partial S}(x_0) \right] E_0 + \\ & + \frac{1}{2} \left[\epsilon(\omega_0) - \frac{\partial \epsilon}{\partial S}(\omega_0) \right] \epsilon_0 E_0^2. \end{aligned} \quad (21)$$

Связь параметров электроакустических преобразований и структуры материала. Точный количественный расчет (12) и (21) практически возможен только для неполярных диэлектриков, т.е. материалов с $\epsilon_s = \epsilon_\infty$. В этом случае действует соотношение Клаузиуса–Моссотти [29]:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{\beta N}{3\epsilon_0}, \quad (22)$$

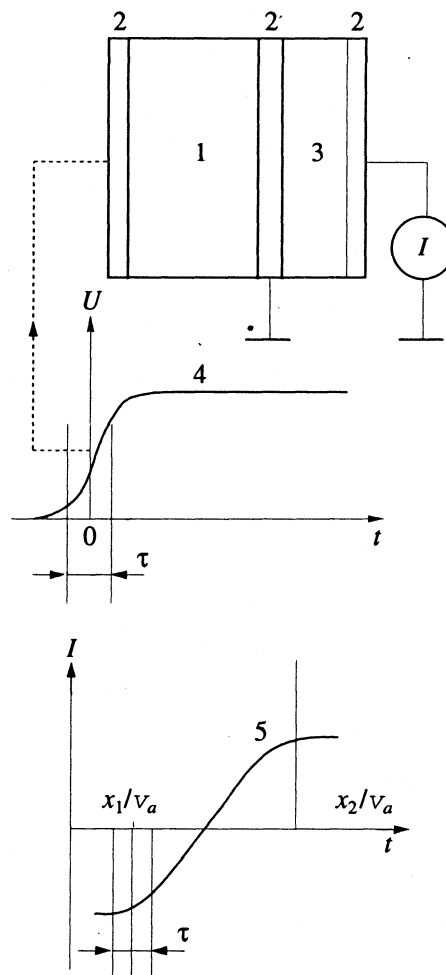


Рис. 2. Принцип метода "импульсной электрострикции": 1 – образец, 2 – электроды, 3 – пьезопреобразователь, 4 – форма импульса внешнего напряжения, τ – длительность фронта импульса, 5 – форма сигнала отклика преобразователя для распределения заряда в образце, представленного на рис. 1, п. 5.

Таблица 1. Величины $\partial\epsilon/\partial S$ при одномерной адиабатической деформации различных диэлектриков

№	Материал	ϵ	$\frac{\partial\epsilon}{\partial S}$
1	Полиэтилен	2.2	-1.7
2	Политетрафторэтилен	2.0	-1.8
3	Гексан	1.9	-1.3
4	Бензол	2.3	-1.3
5	Полиэтилентерефталат	3.2	-0.3
6	Поливинилхлорид	3.2	1.2
7	Глицеран	42.4	-20.0
8	Этанол	26.4	-10.0
9	SiO ₂	3.9	-4.0
10	Al ₂ O ₃	10.0	16.0
11	KBr	4.9	32.0
12	NaCl	5.6	64.0
13	LiF	9.3	106.0

Примечание. Материалы 1, 2 – неполярные полимеры, 3, 4 – неполярные жидкости, 5, 6 – полярные полимеры, 7, 8 – полярные жидкости, 9 – стекло, 10 – ионно-ковалентный кристалл, 11, 12, 13 – ионные кристаллы.

где β – поляризуемость молекул, N – их объемная концентрация. При деформировании изменяется плотность материала и, соответственно, $N(S) = N(1 - S)$; дифференцируя (22) по S , получим:

$$\partial\epsilon/\partial S = -(\epsilon - 1)(\epsilon + 2)/3. \quad (23)$$

В результате (12) и (21) приобретают вид:

$$I(t) = [\epsilon + (\epsilon - 1)(\epsilon + 2)/3]\epsilon_0 v_a E(v_a t) S_m(A/h) \quad (24)$$

и

$$T(x) = [\epsilon + (\epsilon - 1)(\epsilon + 2)/3]\epsilon_0[E(x)E_0 + E_0^2/2], \quad (25)$$

как уже было показано в [26, 30].

Для полярных материалов ситуация выглядит более сложной. Дело в том, что деформация во всех рассматриваемых нами случаях является одномерной, т.е. анизотропной. Поэтому в полярных материалах при деформации меняется не только объемная концентрация диполей, но и поляризуемость полярных структурных групп из-за изменения симметрии их ближайшего окружения.

Как известно, диэлектрическая постоянная полярных диэлектриков хорошо описывается соотношением [31]:

$$\frac{(\epsilon - \epsilon_\infty)(2\epsilon + \epsilon_\infty)}{\epsilon(\epsilon_\infty + 2)^2} = \frac{gN\mu^2}{9\epsilon_0 kT}, \quad (26)$$

где μ – дипольный момент молекулы (структурной группы), k – постоянная Больцмана, g – фактор корреляции, введенной для учета ближнего взаимодействия. При одноосной деформации из-

меняется не только N , но и g , причем изменение последней величины непосредственно связано с составом и структурой материала и в общем случае не может быть рассчитано с использованием макроскопических характеристик материала.

Неполярные диэлектрики и полярные диэлектрики с постоянными диполями – это в основном органические материалы (полимеры, жидкости, молекулярные кристаллы). Неорганические материалы имеют ионную или ионно-ковалентную структуру. Для них изменение диэлектрической постоянной при деформировании связано с одновременным изменением плотности и дипольного момента структурных единиц. В принципе, расчет $\partial\epsilon/\partial S$ для этих материалов возможен, если известны микроскопические характеристики [29, 32]. На практике более целесообразным представляется непосредственное измерение $\partial\epsilon/\partial S$. В табл. 1 приведены результаты таких измерений для некоторых твердых и жидких диэлектриков.

Как было сказано выше, величина P_f – часть поляризации, имеющая время релаксации, значительно большее, чем длительность процесса измерения (очевидно, что P_f включает и стабильную поляризацию). Поэтому изменение этой величины при деформировании определяется изменением плотности полярных структурных единиц, а также изменением дипольного момента за счет деформирования самой структурной единицы.

Рассмотрим два предельных идеализированных случая. Первый, когда полярные группы имеют постоянный дипольный момент и изотропно взаимодействуют с ближайшим окружением. Обозначив проекцию дипольного момента на направление поля в недеформированном образце p_0 получим: $P_f = p_0 N$,

$$\frac{\partial N}{\partial S} = -N, \quad \frac{\partial P_f}{\partial S} = p_0 \frac{\partial N}{\partial S} = -P_f.$$

Во втором случае предположим, что диполь жестко связан с решеткой, т.е. $p_0(S) = p_0(1 + S)$. Отсюда

$$\frac{\partial P_f}{\partial S} = \frac{\partial p_0}{\partial S} N + \frac{\partial N}{\partial S} p_0 = 0.$$

Эти два случая являются предельными, во всех остальных $-P_f \leq \partial P_f/\partial S \leq 0$. В тех случаях, когда существует возможность независимой оценки удельной поляризации (например, из величины релаксационных токов), непосредственное определение $\partial P_f/\partial S$ может дать информацию о структуре ближнего порядка в материале.

Из сравнения соотношений (12) и (21) достаточно очевидна эквивалентность методов “акустического зондирования” и “импульсной электрострикции”. Это обстоятельство позволяет анализировать экспериментальные результаты с единых позиций.

Как и для других методов объемных электрических измерений, основной проблемой остается выявление вклада “медленной” (в указанном выше смысле) поляризации. По-видимому, решить ее без привлечения дополнительных данных невозможно. С другой стороны, во многих практически важных случаях электризация диэлектрика исследуется в достаточно контролируемых условиях, что позволяет такие данные (например, величину тока релаксации) получить.

В тех же случаях (а их большинство), когда “медленная” или стабильная поляризация отсутствует, параметры электроакустических преобразований могут быть определены экспериментально с помощью калибровки внешним полем, а интерпретация результатов становится однозначной.

Можно также утверждать, что электроакустические измерения объемных электрических параметров основаны на фундаментальных соотношениях между регистрируемой и измеряемой величинами, в которые входят стандартные или экспериментально определяемые характеристики исследуемых материалов. Большого требовать от метода электрических измерений в объеме твердого тела принципиально невозможно.

Особенности технической реализации электроакустических методов. Соотношения (12) и (15) для “акустического зондирования” получены для случаев, когда пространственно-временная форма акустической волны является идеальной и описывается соотношениями (1) или (2). На практике это, конечно, не так: зона деформации при лазерном возбуждении акустической волны или фронт ступени при пьезоэлектрическом методе (рис. 1) имеют конечную ширину – δ и соответствующую длительность – δ/v_a . Эти величины определяют пространственно-временное разрешение метода и минимальную толщину исследуемых образцов.

Для “импульсной электрострикции” принципиальная схема практически та же, что для пьезоэлектрической модификации “акустического зондирования”. Разрешение в данном случае определяется длительностью фронта внешнего электрического импульса, действующего на образец (рис. 2).

Чувствительность измерительных систем по полю (или заряду) пропорциональна амплитуде возбуждающих импульсов – акустических для “акустического зондирования” и электрических для “импульсной электрострикции”. Здесь надо иметь в виду, что величина деформации при “акустическом зондировании” не должна превышать $\sim 10^{-4}$, так как при больших величинах начинают проявляться необратимые изменения в материале и возможна регистрация токов, не связанных с электризацией материала. Аналогично напряженность внешнего поля при “импульсной

электрострикции” не должна достигать величин, при которых возможен пробой (на практике используется $\sim (1 - 5) \times 10^6$ В/м). С другой стороны, чувствительность зависит от качества регистрирующей аппаратуры, причем улучшение ее временного разрешения как правило ведет к снижению чувствительности.

В системах, использующих лазерный метод возбуждения, временное разрешение достигает 10^{-9} с при чувствительности $\sim 10^6$ В/м (10 Кл/м³) и чувствительности 5×10^4 В/м (2×10^{-2} Кл/м³) при разрешении $\sim 3 \times 10^{-8}$ с [24, 30, 33].

Для пьезоэлектрической модификации “акустического зондирования” также достигнуто временное разрешение $\sim 10^{-9}$ с при чувствительности $\sim 10^7$ В/м (10^2 Кл/м³) [23]. При разрешении 10^{-8} с получена чувствительность $\sim 10^5$ В/м (10^{-1} Кл/м³) как для данной модификации “акустического зондирования”, так и для “импульсной электрострикции” [28, 34, 35].

“Лазерный” и пьезоэлектрический методы генерации акустического импульса отличаются не только формой создаваемой бегущей волны (“узкая зона” и “ступень”), но и эксплуатационными характеристиками. Лазерное возбуждение основано на явлении импульсного испарения поверхностного слоя материала при воздействии мощного светового потока. Величина и длительность механического импульса при этом сильно зависят от состояния поверхности, на которую действует световой поток. Поскольку состояние поверхности меняется от импульса к импульсу, то характеристики акустической волны нестабильны (обычно в пределах $\sim 30\%$ по амплитуде). Преимуществом лазерного метода является сравнительная простота достижения высокого временного разрешения – $\sim 10^{-9}$ с (при наличии лазера с длительностью импульса $< 10^{-9}$ с и энергией $\sim 10^{-2} - 1$ Дж).

Достижение такого разрешения при пьезоэлектрическом возбуждении акустической волны требует значительных усилий, связанных с тщательной обработкой поверхности пьезопреобразователя и образцов. С другой стороны, этот метод, так же как метод “импульсной электрострикции”, обладает большим преимуществом – стабильностью и возможностью подачи внешних импульсов с частотой $\sim 100 - 1000$ Гц. При разрешении $\sim (1 - 2) \times 10^{-8}$ с и чувствительности $\sim 10^5$ В/м ($\sim 10^{-1}$ Кл/м³) это позволяет создать измерительную систему, пригодную для проведения широкого круга исследований.

Применение электроакустических методов измерения. “Радиационное заряджение”. Разработка электроакустических методов измерений объемных электрических параметров была в большой мере связана с потребностью изучения процессов электрического заряджения диэлектриков под действием ионизирующего излучения.

В практическом плане эта потребность возникла как следствие существенного влияния данного эффекта на характеристики диэлектриков и изделий из них. Основными областями применения диэлектриков, где они могут находиться под облучением – атомная и космическая техника, радиационная технология [1 - 3, 36, 37]. Кроме того, в некоторых случаях облучение может быть эффективным способом получения электретов [1, 38, 39].

Сущность процесса “радиационного заряжения” достаточно элементарна и заключается в нарушении электронейтральности в объеме материала в результате внешней инжекции или эмиссии заряженных частиц, обладающих энергией, при которой их пробег сравним с размерами облучаемого объекта. В случае облучения заряженными частицами (электроны, протоны) основную роль играет инжекция, в случае облучения гамма-квантами и для радиоактивных веществ зарядение определяется эмиссией комптоновских электронов, α - или β -частиц.

Наряду с внедрением заряда в объем (в дальнейшем этот процесс будет именоваться инжекцией) имеет место его нейтрализация. Она вызывается переносом свободных носителей в поле объемного заряда. Величина заряда, его изменения во времени, пространственное распределение определяются соотношением этих двух процессов. Для диэлектриков ввиду их малой проводимости величина заряда и создаваемого им поля может достигать больших величин – вплоть до электрического пробоя, что и определяет особое практическое значение данного явления для этих материалов.

Электроакустические методы (в основном “акустическое зондирование”) достаточно широко использовались для измерений величины и объемного распределения заряда в различных материалах при различных условиях облучения [22, 24, 25, 30, 38 - 45]. Основным направлением этих работ являлась детализация общих представлений о процессе заряджения для различных материалов при различных режимах облучения.

Существует еще одна область применения электроакустических методов, где они могут быть весьма эффективны. Речь идет об исследовании физико-химических процессов в облучаемых материалах, в частности радиационно-химических.

Реализация данного подхода возможна при соблюдении определенных условий проведения эксперимента. Во-первых, необходимо непрерывное измерение величины и пространственного распределения напряженности поля (плотности заряда) в течение всего периода накопления заряда при облучении и его последующей релаксации.

Вторым необходимым условием является полный контроль макроскопических параметров взаимодействия излучения с материалом – инжекции заряда и дозы облучения. Это нужно для того, чтобы однозначно выявить особенности процесса электризации, связанные с характеристиками материала и их изменениями в результате действия облучения и внешней среды.

Данные условия в наибольшей степени могут быть соблюдены при “однородном” облучении, когда количество инжектированного заряда и мощность поглощенной дозы в каждой точке образца одинаковы. На практике “однородность” электронного облучения может быть обеспечена при такой энергии электронов, когда их пробег значительно превышает толщину исследуемых образцов.

Упрощение “геометрии” облучения естественно приводит к достаточно простым соотношениям для физических величин, описывающих процессы заряджения. Так, уравнение для напряженности поля имеет вид:

$$\epsilon\epsilon_0 \frac{\partial E}{\partial t} + \gamma E = f(x - \frac{h}{2}), \quad (27)$$

где $f = \text{const}$ – плотность внешней инжекции – количество заряда, захваченного в единице объема за единицу времени; $\gamma(x, t)$ – радиационная проводимость; h – толщина образца. Для рассматриваемого случая плоского образца условия облучения или иных внешних воздействий обычно таковы, что пространственные распределения проводимости и напряженности поля обладают симметрией: $\gamma(x, t) = \gamma(h - x, t)$ и $E(x, t) = -E(h - x, t)$. Радиационная проводимость и ее зависимость от времени являются функцией состава и структуры материала [46 - 48]. В случае, когда материал одно-

роден, $\gamma = \gamma(t)$ и $E(x, t) = \frac{\rho(t)}{\epsilon\epsilon_0} (x - \frac{h}{2})$, так как

$\frac{\partial E}{\partial x} = \frac{\rho}{\epsilon\epsilon_0}$, где ρ – плотность заряда. Следовательно,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\gamma(t)}{\epsilon\epsilon_0} \rho = f. \quad (28)$$

Иными словами, так как в однородном (и однородно облучаемом) материале радиационная проводимость не зависит от координаты, то объемный заряд также однороден, а напряженность поля линейно растет от центра образца к краям. Величина и зависимость от времени плотности заряда и напряженности поля определяются величиной и зависимостью от времени радиационной проводимости.

В неоднородном образце радиационная проводимость также в общем случае неоднородна. В результате распределение поля становится нелинейным, а плотность заряда неоднородной. Нетрудно видеть, что функция $\gamma(x, t)$ может быть

непосредственно вычислена из (27) и экспериментально определенной величины $E(x, t)$. В простейшем случае стационарного режима, когда установилось равновесие между инъекцией и релаксацией заряда,

$$E(x, \infty) = \frac{f}{\gamma(x, \infty)} \left(x - \frac{h}{2}\right). \quad (29)$$

В качестве примера рассмотрим влияние кислорода воздуха на электризацию полиэтилена при электронном облучении. Величина и пространственное распределение напряженности поля в исследуемых образцах измерялись в течение всего процесса электризации – от “включения” электронного пучка до установления квазиравновесия. Состав образцов варьировался следующим образом: часть их была вакуумирована и насыщена аргоном, часть оставалась в нормальных условиях и, наконец, была приготовлена серия образцов с неоднородным распределением кислорода. Для этого предварительно вакуумированные и насыщенные аргоном образцы выдерживались на воздухе в течение различного времени – от 1 ч до 10 сут.

Условия облучения – энергия электронов 0.6 МэВ, плотность тока 7×10^{-4} А/м² обеспечивали достаточную однородность плотности инъекции ($f = 0.04$ А/м³, и мощности дозы ($P = 150$ Гр/с), а также отсутствие существенных изменений температуры образцов.

В образцах с однородным распределением растворенного газа плотность заряда от начала облучения до установления квазиравновесия была однородна. Однако средняя плотность заряда и ее изменения во времени существенно различались для образцов, насыщенных аргоном и воздухом (рис. 3). Для образцов с диффузионно внедренным кислородом распределение поля и соответствующее распределение радиационной проводимости представлены на рис. 4. На рис. 5 дана оценка распределения концентрации кислорода в полиэтилене для различного времени диффузии. Вывод из элементарного анализа рис. 3 - 5 в сочетании с соотношениями (27) - (29) достаточно очевиден: присутствие кислорода снижает радиационную проводимость материала, что приводит к росту объемного заряда и поля. Механизмом данного процесса является захват электронов проводимости на молекулах кислорода [49].

Приведенный результат, конечно, не нов, однако следует отметить, что аналогичные (по цели) исследования с помощью оптических или радиоспектроскопических методов требуют несравненно больших затрат времени и материала при качественно сходных результатах [50, 51].

На основе измерений электризации можно оценивать также объемное распределение продуктов радиационно-химических реакций. На рис. 6 сравниваются равновесные распределения

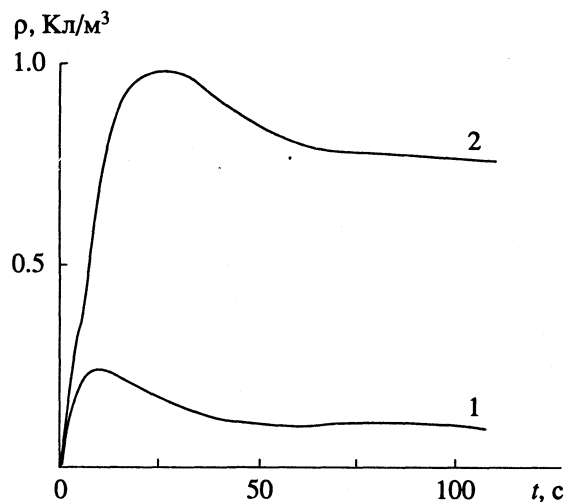


Рис. 3. Кинетика накопления объемного заряда в полиэтилене при электронном облучении для образцов, насыщенных: 1 – аргоном, 2 – воздухом.

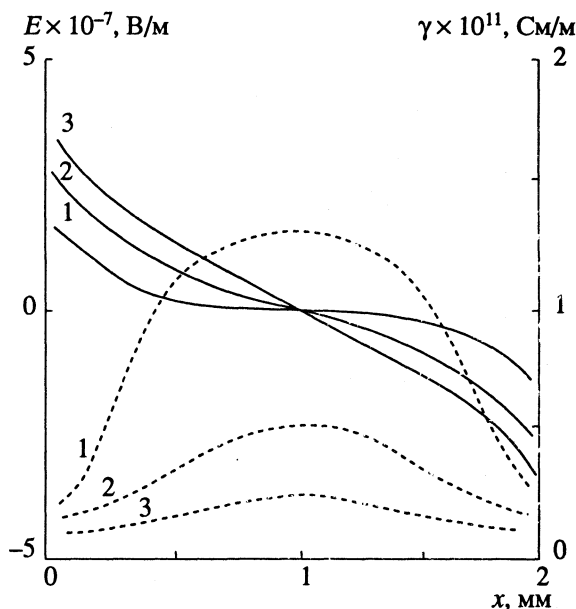


Рис. 4. Стационарное распределение напряженности поля (сплошные кривые) и радиационной проводимости (пунктирные кривые) в облучаемом электронами полиэтилене, содержащем диффузионно внедренный кислород. Время диффузии: 1 – 1 ч, 2 – 10 ч, 3 – 5 сут.

напряженности поля и радиационной проводимости, измеренные в образце полиэтилена, облученном электронами при описанных ранее условиях в течение ~100 с (доза ~0.015 МГр) и ~2 ч (доза ~0.7 МГр). Перед облучением образец находился в нормальных условиях, т.е. содержал растворенный воздух. Очевидная неоднородность образца, облученного при дозе 0.7 МГр, связана с неоднородным распределением продуктов окисления. В приповерхностных облас-

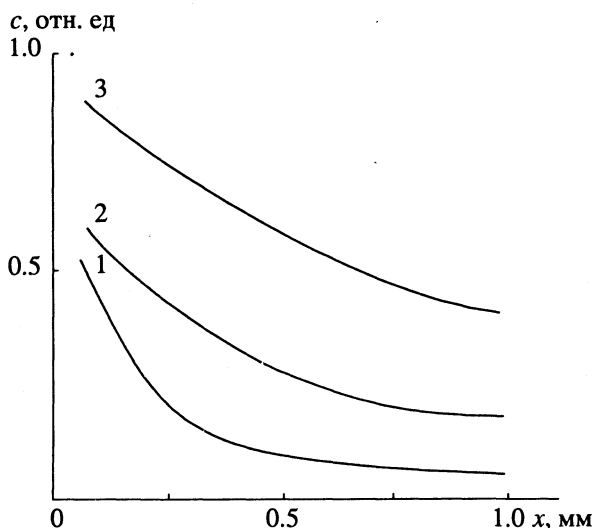


Рис. 5. Распределение концентрации кислорода, диффузионно внедренного в вакуумированный образец полиэтилена (оценка по экспериментальным данным): 1 - 3 – см. рис. 4.

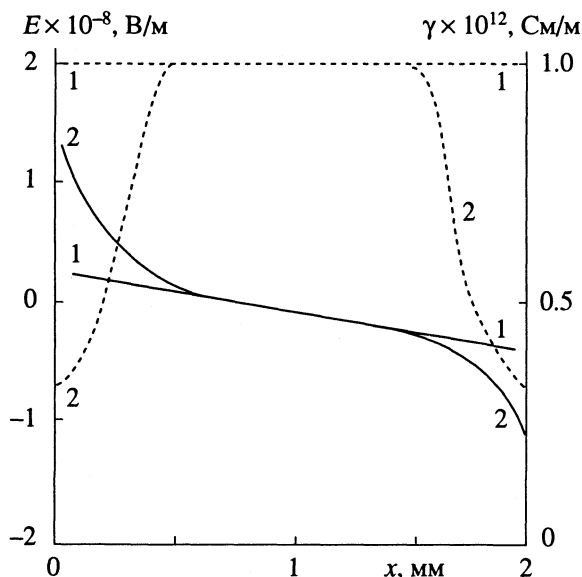


Рис. 6. Стационарное распределение напряженности поля (сплошные кривые) и радиационной проводимости (пунктирные кривые) в образце полиэтилена при различной дозе электронного облучения: 1 – 0.015; 2 – 0.7 МГр.

тах образца их концентрация выше, так как расход свободного растворенного кислорода восполняется за счет диффузии. В отличие от предыдущего примера, влияние свободного кислорода на проводимость здесь незначительно, что следует из гораздо больших величин поля и меньших величин проводимости после облучения с дозой 0.7 МГр. В данном случае роль “ловушек” выполняют перекисные группы – продукты окисления [49].

Рассмотренные примеры проанализированы чисто качественно, но следует отметить, что переход к количественным оценкам вполне теоретически обоснован [46, 52 - 54]. Конечно, для уточнения механизмов радиационно-химических реакций, определения концентрационных зависимостей при исследовании влияния примесей может возникнуть необходимость в привлечении дополнительных методов исследования. Такая необходимость обычно возникает при любых систематических исследованиях и не создает принципиальных проблем и в данном случае.

Электризация во внешнем поле. Образование устойчивого объемного заряда и поляризации при воздействии на диэлектрик внешнего электрического поля представляет практический интерес в основном в двух областях. Во-первых, электризация во внешнем поле – основной метод получения электретов [1], во-вторых, образование объемного заряда в электроизоляции – один из важных механизмов выхода из строя высоковольтных электротехнических устройств [6]. С использованием “акустического зондирования” исследовалось объемное заряджение ряда полимеров, поляризованных во внешнем поле [55 - 57]. Было установлено, что распределение заряда и поляризации (для полярных диэлектриков) почти во всех случаях неоднородное, что является следствием сложного механизма электризации, включающего контактную инжекцию, поляризацию и разделение собственных носителей во внешнем поле.

В настоящей работе будет рассмотрен еще один механизм образования объемного заряда, который действует в неоднородных диэлектриках. Он основан на довольно очевидном явлении – перераспределении заряда в материале с неоднородной проводимостью под действием внешнего поля. Основной интерес этот эффект представляет для исследования влияния внешней среды на свойства материалов, в частности диффузионного внедрения примесей. В диэлектриках наличие примесей, как правило, существенно влияет на проводимость даже при сравнительно небольших их концентрациях. Неоднородное распределение примесей приводит к распределению проводимости, однозначно с ним связанному. Образование заряда во внешнем поле для плоского образца диэлектрика описывается в общем случае соотношением:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} [\gamma(x) E(x, t)] = 0, \quad (30)$$

$$\int_0^h E dx = E_0 h; \quad \epsilon \epsilon_0 \frac{\partial E}{\partial x} = \rho,$$

где $\gamma(x)$ – проводимость; h – толщина образца; E_0 – напряженность внешнего поля. Общее решение этой системы в аналитическом виде отсутствует.

Однако возможно получить элементарные приближенные решения на начальном этапе заряжения и после достижения стационарного состояния.

В первом случае:

$$\rho(x, t) = -\frac{\partial \gamma}{\partial x} E_0 t. \quad (31)$$

Во втором:

$$\frac{\partial}{\partial x} [\gamma E] = 0. \quad (32)$$

С учетом того, что величины E и ρ определяются экспериментально, расчет $\gamma(x)$ из (31), (32) не представляет сложностей.

В работе [58] вышеописанным образом измерялась электропроводность в объеме полиэтилена, в который диффузионно вводилась азотная кислота. На рис. 7 представлены распределения напряженности поля и электропроводности для образцов, находящихся в течение различного времени в контакте с кислотой и электризованные после этого в поле напряженностью 3×10^7 В/м в течение 5 мин. На рис. 8 представлены рассчитанные по этим данным концентрационные кривые. Для определения абсолютных значений концентрации дополнительно проводилось взвешивание образцов.

В работе [59] из измерения объемного заряда было выявлено наличие диффузионного переноса некоторых компонент состава между слоями высоковольтной изоляции, что оказывало непосредственное влияние на ее работоспособность.

В [60] рассмотрен механизм объемного заряжения полиэтилена во внешнем поле под действием γ -облучения. Заряд образуется в результате неоднородности проводимости, которая является следствием неоднородного радиационного окисления диэлектрика.

С помощью метода "импульсной электрострикции" возможно исследовать электрическую неоднородность не только высокоомных материалов, но и тех, в которых объемный заряд нестабилен. Измерения такого рода производятся с использованием обычной схемы (рис. 2) с одним различием: используется специальная форма внешнего электрического импульса (рис. 9). При этом импульс выполняет две функции – поляризует материал и создает акустическую волну в момент своего окончания, для чего задний фронт делается максимально коротким. Наибольшая проводимость материалов, которые можно исследовать – 10^{-3} Ом/м. На рис. 10 приведен результат измерения этим методом распределения проводимости в полимерном материале с диффузионно введенной примесью [61].

Неравновесное состояние является обычным для реального твердого тела, взаимодействующего с внешней средой. По-видимому, для диэлектриков столь же обычно состояние неравновес-

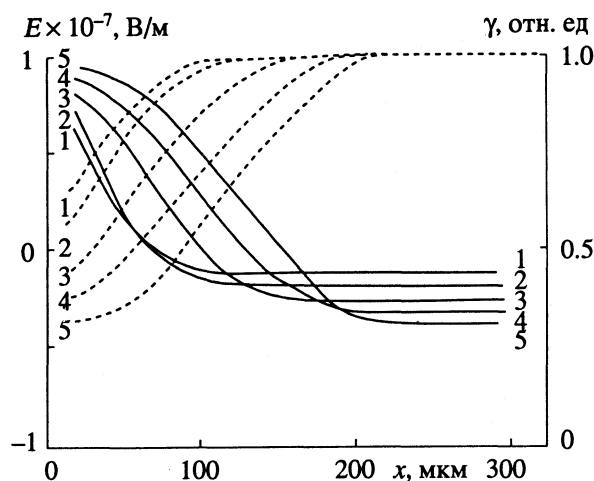


Рис. 7. Распределение напряженности поля (сплошные кривые) и электропроводности в электризованном во внешнем поле полиэтилене, содержащем диффузионно введенную азотную кислоту. Время диффузии: 1 – 10; 2 – 20; 3 – 35; 4 – 60; 5 – 120 мин.

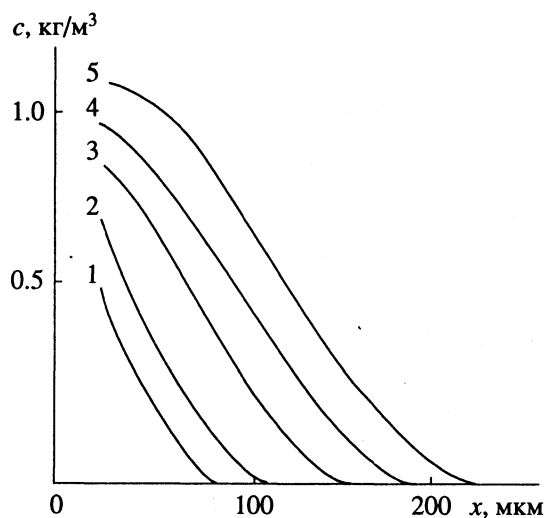


Рис. 8. Объемное распределение концентрации диффузионно введенной азотной кислоты в полиэтилене (по данным рис. 7): 1 – 5 – см. рис. 7.

ной электризации. Учитывая, что эти материалы используются как электроизоляция в электрических схемах любой степени сложности и ответственности, их объемная электризация несомненно представляет практический интерес. С другой стороны, в тех случаях, когда диэлектрик используется иначе, интерес могут представлять другие параметры неравновесного состояния, но так или иначе связанные с электризацией.

Электрические измерения достаточно популярны в физической химии и материаловедении как средство контроля состояния материалов и систем. Возможность локальных электрофизических измерений не только позволяет получить дополнительную информацию об этих состоя-

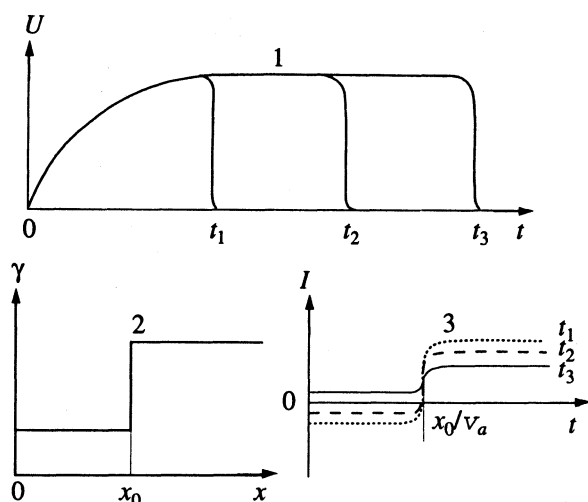


Рис. 9. Принцип исследования объемной электризации в материалах с проводимостью 10^{-10} - 10^{-3} См/м методом "импульсной электрострикции": 1 – форма внешнего импульса, 2 – модельное объемное распределение электропроводности, 3 – сигнал отклика пьезопреобразователя при различной длительности внешнего импульса.

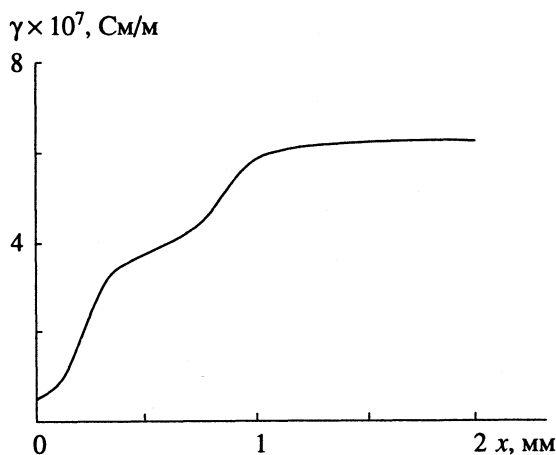


Рис. 10. Распределение электропроводности в образце полимерного композитного материала с диффузионно внедренной примесью.

ниях, но и прямо исследовать динамику протекающих в материалах процессов. Методы, рассмотренные в этой статье, в значительной мере обеспечивают такую возможность.

Приведенные результаты пока представляют лишь небольшую часть существующего объема использования электроакустических методов и еще меньшую часть возможных применений этих методов в физико-химических исследованиях. В настоящее время можно лишь наметить направления этих применений. 1) Исследование структурных особенностей твердых и жидких материалов на основе измерения электродеформационных характеристик материалов. 2) Изучение процессов в гетерогенных системах. 3) Контроль тех-

нологических процессов, связанных с направленной модификацией материалов с помощью внешних воздействий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Electrets / Ed. by Sessler G.M. B.; Heidelberg; N.Y.: Springer Verlag, 1980. P. 13 - 284.
2. Громов В.В. Электрический заряд в облученных материалах. М.: Энергоиздат, 1982. 111 с.
3. Тютнев А.П., Ванников А.В., Мингалеев Г.С., Саенко В.С. Электрические явления при облучении полимеров. М.: Энергоатомиздат, 1985. 176 с.
4. Губкин А.Н. Электреты. М.: Наука, 1978. 191 с.
5. Лёб Л. Статическая электризация. Л.: Госэнергоиздат, 1963. 407 с.
6. Takada T. // IEEE Trans. Elect. Insul. 1986. V. EI - 21. P. 873.
7. Sawa G. // Ibid. 1986. V. EI - 21. P. 841.
8. de Haan P.H., van Turnhout J., Wapenaar K.E.D. // Ibid. 1986. V. EI - 21. P. 465.
9. Lewiner J. // Ibid. 1986. V. EI - 21. P. 351.
10. Shang S.J., Hanson D.M. // J. Appl. Phys. 1974. V. 45. P. 4954.
11. Корниенко Е.В., Уваров В.Л. // Письма в ЖТФ. 1979. Т. 5. № 6. С. 349.
12. Астратов В.И., Ильинский А.В. // Физика твердого тела. 1982. Т. 24. № 1. С. 108.
13. Абдулгалимов С.А., Желудев И.С., Носов В.И., Фридкин В.М. // Там же. 1964. Т. 6. № 3. С. 764.
14. Дергобузов К.А., Евдокимов О.Б., Кононов Б.А. Радиационная диагностика электрических потенциалов. М.: Атомиздат, 1978. 85 с.
15. Боев С.Г., Ушаков В.Я. Радиационное накопление заряда в твердых диэлектриках и методы его диагностики. М.: Энергоатомиздат, 1991. 235 с.
16. Sessler G.M., West J.E., Berkley D.A., Morgenstern G. // Phys. Rev. Lett. 1977. V. 38. P. 368.
17. Боев С.Г. // Приборы и техника эксперимента. 1985. № 5. С. 184.
18. Boev S.G., Paderin V.A., Lopatkin S.A. et al. // Proc. 7-th Intern. Symp. Electrets. Berlin, 1991. P. 792.
19. Collins R.E. // J. Appl. Phys. 1979. V. 47. P. 4804.
20. Lang S.B., Das-Gupta D.K. // IEEE Trans. Elect. Insul. 1986. V. EI - 21. P. 399.
21. Laurenceau P., Dreyfus G., Lewiner J. // Phys. Rev. Lett. 1977. V. 38. P. 46.
22. Розно А.Г., Громов В.В. // Письма в ЖТФ. 1979. Т. 5. № 11. С. 648.
23. Eisenmenger W., Haardt M. // Solid State Commun. 1982. V. 41. P. 917.
24. Sessler G.M., West J.E., Gerhard R. // Phys. Rev. Lett. 1982. V. 48. P. 563.
25. Sessler G.M., Gerhard-Multhaupt R. // IEEE Trans. Elect. Insul. 1986. V. EI - 21. P. 411.
26. Gerhard-Multhaupt R. // Phys. Rev. B. 1983. V. 27. P. 2494.
27. Розно А.Г., Громов В.В. // А. с. 976507 СССР // Б. И. 1982. № 43. С. 273.

28. *Takada T., Maeno T., Kushibe H.* // IEEE Trans. Elect. Insul. 1987. V. EI - 22. P. 497.
29. *Anderson R.A.* // Phys. Rev. B. 1986. V. 34. P. 1302.
30. *Розно А.Г., Громов В.В.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1986. Т. 50. № 3. С. 446.
31. *Браун В.* Диэлектрики. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 326 с.
32. *Dutt N., Agrawal F.G., Shanker J.* // Phys. Stat. Sol. (b). 1985. V. 131. P. 505.
33. *Alquie C., Dreyfus G., Lewiner J.* // Phys. Rev. Lett. 1981. V. 47. P. 1483.
34. *Розно А.Г., Громов В.В.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 3. С. 777.
35. *Розно А.Г., Громов В.В., Козлов В.А., Романов А.В.* // Тр. 1-го Всесоюз. совещ. "Диэлектрики в экстремальных условиях". Суздаль, 1990. Т. 2. С. 120.
36. *Balmain K.G.* // IEEE Trans. Elect. Insul. 1986. V. EI - 21. P. 427.
37. *Финкель Э.Э., Лещенко С.С., Брагинский Р.П.* Радиационная химия и кабельная техника. М.: Атомиздат, 1968. 252 с.
38. *West J.E., Wintle H.J., Berraissoul A., Sessler G.M.* // Proc. 6-th Intern. Symp. Electrets. Oxford. England, 1988. P. 75.
39. *Gross B., Sessler G.M., West J.E.* // J. Appl. Phys. 1976. V. 47. P. 968.
40. *Rozno A.G., Gromov V.V.* // IEEE Trans. Elect. Insul. 1986. V. EI - 21. P. 417.
41. *West J.E., Sessler G.M.* // Proc. 7-th Intern. Symp. Electrets. Berlin, 1991. P. 371.
42. *Cals M.-P., Marque J.-P., Alquie C.* // Proc. 7-th Intern. Symp. Electrets. Berlin, 1991. P. 377.
43. *Розно А.Г., Громов В.В.* // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 6. С. 1597.
44. *Cooke C.M., Wright K.A., Maeno T. et al.* // Proc. 2-nd Intern. Conf. Conduct. and Breakdown Solid Diel. Erlangen, 1986. N.Y., 1986. P. 318.
45. *Cooke C.M., Wright K.A., Maeno T.* // Ann. Rept. Conf. Elec. Insul. and Diel. Phenom. Claymont, 1985. N.Y., 1986. P. 444.
46. *Ванников А.В., Матвеев В.К., Сичкарь В.П., Тютнев А.П.* Радиационные эффекты в полимерах. Электрические свойства. М.: Наука, 1982. 270 с.
47. *Роуз А.* Основы теории фотопроводимости. М.: Мир, 1966. 192 с.
48. *Кулаков В.М., Ладыгин Е.А., Шеховцов В.И. и др.* Действие проникающей радиации на изделия электронной техники. М.: Сов. радио, 1980. 224 с.
49. *Fleming R.J.* // Rad. Phys. Chem. 1990. V. 36. P. 59.
50. *Papet G., Audonin-Jiracova L., Verdu J.* // Rad. Phys. Chem. 1985. V. 33. P. 329.
51. *Pinel B., Gueguen V.* // Proc. 7-th Intern. Symp. Electrets. Berlin, 1991. P. 944.
52. *Arkhipov V.I., Rudenko A.I., Shutov S.D.* // Proc. 5-th Intern. Symp. Electrets. Heidelberg, 1985. P. 592.
53. *Fowler J.F.* // Proc. Roy. Soc. 1956. V. A236. P. 464.
54. *Arkhipov V.I., Popova J.A., Rudenko A.I.* // J. Electrostatics. 1986. V. 18. P. 23.
55. *Sessler G.M.* // Proc. 6-th Intern. Symp. Electrets. Oxford. England, 1988. P. 37.
56. *Chapeau F., Alquie C., Leviner J.* // IEEE Trans. Elect. Insul. 1986. V. EI - 21. P. 405.
57. *Günter D., Eberle G., Bihler E., Eisenmenger W.* // Proc. 7-th Intern. Symp. Electrets. Berlin, 1991. P. 343.
58. *Лухин А.С., Розно А.Г., Громов В.В.* // Высоккомолекуляр. соединения. 1988. Т. 30(A). № 11. С. 2327.
59. *Ditchi T., Alquie C., Lewiner J. et al.* // Proc. 6-th Intern. Symp. Electrets. Oxford. England, 1988. P. 7.
60. *Rozno A.G., Gromov V.V., Lukhin A.S., Romanov A.V.* // Proc. 7-th Intern. Symp. Electrets. Berlin, 1991. P. 366.
61. *Rozno A.G., Gromov V.V., Lukhin A., Romanov A.* // Proc. 3-nd Intern. Conf. Conduct. and Breakdown Solid Diel. Trondheim. Norway, 1989. P. 565.

УДК 541.1

КОМПЬЮТЕРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОКСИДОВ ГОМОЛОГИЧЕСКОГО РЯДА MeO_2

© 1993 г. Д. К. Белащенко

Московский институт стали и сплавов

Поступила в редакцию 25.09.92 г.

Методами непрерывной статической релаксации и молекулярной динамики построены и исследованы при температурах 0 и 2000 К компьютерные модели оксидов MeO_2 , содержащие 498 ионов в основном кубе с периодическими граничными условиями; модели отличались размерами иона Me^{4+} . Применены парные потенциалы Борна–Майера. Показано, что увеличение размеров иона Me^{4+} приводит к переходу от рыхлых структур со средним координационным числом (к. ч.) ~ 3.5 к более плотным с к. ч. около 7.0; в связи с этим мольный объем оксидов MeO_2 проходит через минимум в зависимости от размера иона Me^{4+} . Установлено, что конфигурационная энтропия оксидов монотонно возрастает с увеличением размера иона Me^{4+} , выходя на почти постоянное значение.

Как показано в работах [1, 2], обширная информация о структуре и свойствах оксидов Me_mO_n может быть получена путем построения серии компьютерных моделей определенного гомологического ряда, отличающихся только размерами иона Me. Во-первых, при этом выявляются общие закономерности изменения структуры и свойств оксидов с изменением размеров иона Me. Во-вторых, можно путем интерполяции предсказывать свойства любого оксида данного вида. В настоящей работе рассмотрены оксиды вида MeO_2 . К этим оксидам принадлежит несколько важных объектов (SiO_2 , TiO_2 , GeO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , PbO_2), чьи свойства изучались довольно интенсивно, в частности, методом компьютерного моделирования. Наибольшее число работ посвящено кремнезему [3 - 8]. Из перечисленных выше оксидов легко стеклуются SiO_2 (критическая скорость охлаждения 0.1 К/с), GeO_2 (10^{-11} К/с); при охлаждении на воздухе стеклуются TeO_2 и не стеклуются ZrO_2 , TiO_2 и SnO_2 [9]. Оксид ZrO_2 не стеклует даже при скорости охлаждения 10^5 К/с [9].

В большинстве компьютерных исследований оксидов использовали модель чисто ионной связи, в которой межчастичное взаимодействие можно выбрать в форме Борна–Майера

$$u_{ij}(r) = Z_i Z_j e^2 / r + B_{ij} \exp(-r/\rho_{ij}). \quad (1)$$

Здесь Z_i – заряд i -го иона в единицах элементарного заряда e , r – межионное расстояние, B_{ij} и ρ_{ij} – параметры отталкивания ионных оболочек пары i и j . Ранее показано, что простая форма потенциала (1) позволяет получить хорошее согласие с опытом как по структуре жидких и аморфных оксидов, так и по их термодинамическим свойствам. Простой или модифицирован-

ный потенциал Борна–Майера применялся для моделирования некристаллического кремнезема [3, 5] и UO_2 [10]. Для SiO_2 были разработаны и более сложные потенциалы, включающие трехчастичное взаимодействие и описывающие ковалентный вклад во взаимодействие [7, 8].

В настоящей работе применялся потенциал (1). Аналогично [3], все параметры ρ_{ij} взяли равными 29 пм. Ниже принята нумерация частиц № 1 – Me^{4+} , № 2 – O^{2-} . Параметр B_{11} можно положить равным нулю, поскольку ионы Me^{4+} расположены относительно далеко друг от друга. Далее, $B_{22} = 1500.0$ эВ [1, 2, 11]. Для параметра B_{12} выбрали несколько значений от 850.0 до 8000.0 эВ. Величина 850 лежит вблизи от границы устойчивости оксида; при $B_{12}(\text{кр}) = 734$ эВ наступает коллапс – неограниченное сближение частиц 1 и 2. Этот эффект связан с конкретной формой потенциала (1). Значение $B_{12} = 1729.5$ эВ было предложено для кремнезема в [3], а $B_{12} = 1848.0$ эВ – также для кремнезема при моделировании силикатов сложного состава [12]. Значения $B_{12} = 3500 - 8000$ эВ относятся к оксидам с большими по размерам ионами Me^{4+} .

Методика построения моделей подробно описана в [11]. Модели стекол при температуре $T = 0$ К строили методом непрерывной статической релаксации (НСР), а модели жидкостей при 2000 К – методом молекулярной динамики. Модели содержали 498 ионов в основном кубе с периодическими граничными условиями. Длину ребра куба (l) выбирали так, чтобы давление системы было как можно ближе к нулю. При этом нормальный объем определяется с ошибкой в $\sim 1\%$ при $T = 0$ К и 2 - 4% при 2000 К. Энергию и силы кулоновского взаимодействия рассчитывали по

Эвальду–Ансену [5]. Ошибка определения энергии не превышает 0.5%.

Характеристики построенных моделей приведены в табл. 1, 2, где приняты следующие обозначения: $E_{\text{кул}}$, $E_{\text{тепл}}$ и $E_{\text{полн}}$ – кулоновская, тепловая и полная энергии, U_{12} и U_{22} – энергии отталкивания пар 12 и 22.

Следует обсудить влияние на свойства оксидов размеров модели. Авторы [3] построили модель кремнезема, состоящую из 162 ионов, с параметрами $B_{11} = 2055.4$; $B_{12} = 1729.5$ и $B_{22} = 905.6$ эВ. В работе [5] модель содержала 246 ионов (параметр B_{22} был увеличен до 1500 эВ), а в настоящей работе – 498 ионов. Сравним значения энергии этих моделей при $T = 0$ К (при $B_{11} = 2055.4$, $B_{12} = 1729.5$, $B_{22} = 1500$ эВ):

Источник	[3]	[5, 11]	Настоящая работа
$-E_{\text{полн}}$, кДж/г-ион	4087.5	4162.2	4138.1

Несмотря на разницу чисел ионов в ~ 2 раза, энергия двух последних моделей отличается всего на 24.1 кДж/г-ион, т.е. на 0.58%, что незначительно превышает ошибку вычисления энергии ионной системы. Значение энергии в работе [3] на 50 - 70 кДж/г-ион выше. Если же пересчитать эту энергию на значение $B_{22} = 1500.0$ эВ (вместо 905.6), то она увеличится еще на ~ 17 кДж/г-ион, и превышение энергии модели [3] над нашими данными составит 60 - 80 кДж/г-ион, т.е. 1.8%. Оно может быть связано с различной степенью приближения систем к состоянию равновесия и с меньшей устойчивостью модели [3].

Сопоставление данных [5, 11] и настоящей работы при $T = 2000$ К дает для кремнезема следующие результаты (при $B_{11} = 2055.4$; $B_{12} = 1729.5$; $B_{22} = 1500.0$ эВ): $E_{\text{полн}} = -4048.7$ и -4089.2 кДж/г-ион соответственно. Здесь расхождение составляет 40.5 кДж/г-ион, т.е. 1%. Эта разница больше, чем при абсолютном нуле. Следовательно, и при $T = 0$ К, и при $T = 2000$ К увеличение числа ионов в ~ 2 раза (от 246 до 498) приводит к небольшому изменению абсолютной величины полной энергии (в среднем на 0.8%). Возможно, этот эффект аналогичен известному факту зависимости энергии моделей систем с потенциалом типа Леннард-Джонса от числа частиц, когда ошибка определения энергии имеет порядок N^{-1} (N – число частиц в модели).

ХАРАКТЕРИСТИКИ МОДЕЛЕЙ ОКСИДОВ MeO_2

Как следует из табл. 1, с ростом коэффициента B_{12} объем оксида меняется немонотонно. Вблизи $B_{12} \approx 1250$ эВ он проходит через минимум, а затем плавно увеличивается (см. рис. 1). В табл. 2 приведены параметры длины $d_0 = (V/N)^{1/3}$ (N – число ионов в объеме V), координаты $r_1(ij)$ первых пиков парциальных парных корреляционных функций (ППКФ) $g_{ij}(r)$, координаты $r_{\text{мин}}(ij)$ точек обращения ППКФ в нуль и высоты $g_1(ij)$ первых пиков ППКФ для различных пар ионов ij . Координата $r_1(12)$ линейно возрастает с увеличением $\ln B_{12}$ (см. рис. 1). Расстояния 11 и 22 при этом также увеличиваются.

Таблица 1. Характеристики моделей оксидов MeO_2 с числом частиц в моделях, равным 498

B_{12} , эВ	T , К	l , нм	V/N , см ³ /г-ион	p , ГПа	E , кДж/г-ион				
					$-E_{\text{кул}}$	$E_{\text{тепл}}$	U_{12}	U_{22}	$-E_{\text{полн}}$
850.0	2000	1.9200	8.56	~ 0	6102.1	24.9	1172.8	130.8	4773.6
1250.0	2000	1.8970	8.25	0.15	5409.9	24.9	925.7	75.0	4384.3
1729.5	2000	1.9680	9.22	~ 0	4961.3	25.0	802.6	41.8	4091.9
	0*	1.9660	9.19	0.12	5002.3	–	819.9	41.6	4138.1
	2000*	1.9680	9.22	~ 0	4961.3	25.0	802.6	41.8	4089.2
1848.0	2000	1.9775	9.35	~ 0	4881.2	25.0	782.7	39.3	4034.2
	0*	1.9850	9.46	-0.06	4918.3	–	796.7	37.4	4081.8
	2000*	1.9775	9.35	~ 0	4881.2	25.0	782.7	39.3	4031.8
3500.0	0	1.9750	9.32	-0.39	4247.9	–	571.9	27.7	3648.3
	2000	1.9940	9.59	-0.31	4209.5	24.9	560.1	26.9	3597.6
5000.0	0	2.0050	9.75	~ 0	3983.4	–	503.4	20.3	3459.7
	2000	2.0200	9.97	~ 0	3950.0	25.1	495.4	19.5	3410.0
8000.0	0	2.0680	10.69	-0.12	3678.7	–	430.3	13.2	3235.2
	2000	2.067	10.68	-0.16	3659.3	24.9	422.6	13.0	3198.8

Примечание. Во всех случаях значение параметра $B_{11} = 0$, кроме отмеченных звездочкой, где $B_{11} = 2055.4$ эВ.

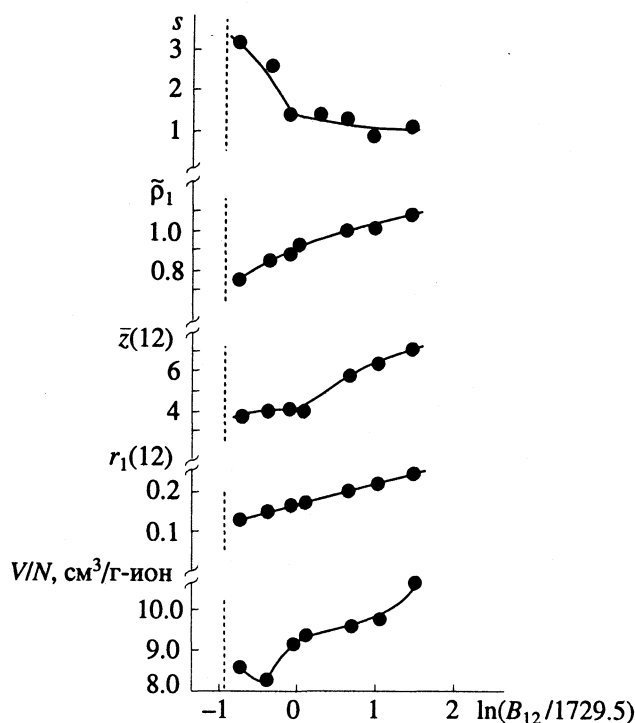


Рис. 1. Объем, межионное расстояние для пар 12, среднее координационное число $\bar{z}(12)$ и топологические параметры $\bar{p}_1$ и s моделей оксидов MeO_2 в зависимости от $\ln(B_{12}/1729.5)$.

Координационные числа (к. ч.) $z(ij)$ были рассчитаны до первых минимумов соответствующих ППКФ. Средние величины $\bar{z}(12)$ приведены в табл. 2 и на рис. 1. При минимальном изученном значении $B_{12} = 850$ эВ получено $\bar{z}(12) = 3.70$, т.е. преобладают координационные числа $z(12) = 4$, однако заметная доля ионов Me^{4+} имеет по три соседа O^{2-} . На границе устойчивости (при $B_{12} = 750$ эВ) доля ионов Me с $z(12) = 3$ должна быть заметно выше, чем при $B_{12} = 850$. Экстраполяция графика $\bar{z}(12)$ на рис. 1 дает на границе устойчивости величину $\bar{z}(12) = 3.5$, т.е. координационные числа 3 и 4 должны встречаться одинаково часто.

Распределения к. ч. $z(ij)$ приведены в табл. 3. С ростом параметра B_{12} (т.е. с увеличением размера иона Me^{4+}) распределения $z(12)$ смещаются к большим значениям к. ч. Видимо, минимум объема вблизи $B_{12} = 1250$ эВ связан с быстрым уменьшением числа ионов Me с $z(12) = 3$, т.е. с исчезновением элементов тригональной слоистой структуры, характерной, например, для жидкого и аморфного оксида бора B_2O_3 . Следовательно, в интервале значений B_{12} от 750 до ~ 1000 эВ в оксидах MeO_2 происходит перестройка структуры, при которой тригональные элементы структуры заменяются тетраэдрическими. Аналогичная пе-

рестройка была обнаружена и у оксидов гомологического ряда MeO в интервале B_{12} от 800 до 1440 эВ [13].

Следующая перестройка структуры оксидов MeO_2 происходит в интервале B_{12} от ~ 2000 до 3500 эВ. Как видно из рис. 1, при этом координационное число $\bar{z}(12)$ резко возрастает (до ~ 6), а распределение $z(12)$ сильно уширяется (см. табл. 3). При этом исчезают элементы тетраэдрической сетки, характерной для кремнезема. Дальнейший рост параметра B_{12} не приводит к новым структурным перестройкам.

Эти результаты согласуются с анализом распределений азимутальных углов, рассчитанных для соседей, удаленных от центрального иона не более, чем на r_0 – координату первого минимума ППКФ (см. табл. 4). При $B_{12} = 850 - 1848$ эВ средний угол $\bar{\theta}(212)$ близок к тетраэдрическому (109.5°), а углы $121 - 156^\circ - 160^\circ$. Аналогичные распределения углов получены ранее для моделей кремнезема [4, 5]. С дальнейшим ростом параметра B_{12} средние значения $\bar{\theta}(212)$ и $\bar{\theta}(121)$ уменьшаются, а ширина их распределений увеличивается в 2 - 3 раза.

Попытаемся отождествить исследованные модели с реальными оксидами. Ионные радиусы r частиц Me^{4+} по Полингу равны:

Me	Si	Ge	Ti	Sn	Zr	Te	Pb	U	Ce	Th
r , пм	41	53	68	71	80	81	84	97	101	102

Радиус иона O^{2-} составляет 140 пм. На примере SiO_2 видно, что фактическое расстояние $r_1(12)$ на 19 пм меньше суммы ионных радиусов Me^{4+} и O^{2-} . Учитывая это, можно оценить с помощью табл. 2 радиус иона, отвечающий конкретному значению параметра B_{12} :

B_{12} , эВ	850	1250	1729.5	3500	5000	8000
r , пм	8	28	41	78	96	118

Следовательно, системы со значениями $B_{12} = 850$ и 1250 эВ являются гипотетическими, и им не соответствует никакой реальный оксид. В случае $B_{12} = 3500$ модель должна отвечать реальным оксидам ZrO_2 и TeO_2 . Параметру $B_{12} = 5000$ эВ отвечает оксид UO_2 . Наконец, оксид CeO_2 занимает положение между $B_{12} = 5000$ и 8000 эВ, ближе к первому из этих двух значений.

Эти соображения можно уточнить, учитывая дифракционные данные о структуре жидких и стеклообразных оксидов MeO_2 . Наиболее подробно исследована структура кремнезема. Характеристики ионных моделей SiO_2 с $B_{12} = 1729.5$ [3, 5] или 1848.0 эВ [12] подробно обсуждались ранее [3 - 5, 11]. Они хорошо согласуются с дифракционными данными и здесь рассматриваться не будут.

Кроме кремнезема, были изучены структуры таких некристаллических оксидов, как GeO_2 ,

Таблица 2. Структурные характеристики моделей оксидов MeO_2 (параметр $B_{22} = 1500$ эВ)

B_{12} , эВ	T , К	d_0 , нм	$r_{\text{мин}}$, пм			r_1 , пм			g_1 для пар			$\bar{z}(12)$	$\bar{\rho}_1$	s
			11	12	22	11	12	22	11	12	22			
850.0	2000	0.2422	230	89	180	267	130	216	5.41	9.23	5.18	3.70	0.752	3.20
1250.0	2000	0.2393	235	117	175	294	149	238	4.50	13.1	3.83	3.95	0.856	2.53
1729.5	0*	0.2480	278	150	218	319	161	257	6.26	21.2	3.72	4.00	0.892	1.59
	2000*	0.2519	285	147	215	317	162	259	3.78	12.9	3.16	4.00	0.882	1.39
1848.0	0*	0.2504	288	150	227	323	165	261	6.22	15.0	3.40	4.01	0.900	1.44
	2000*	0.2503	285	148	215	325	163	266	4.45	13.0	2.96	4.00	0.907	1.42
3500.0	0	0.2492	295	179	229	332	201	284	3.22	9.18	2.40	5.67	1.02	1.08
	2000	0.2516	285	169	219	360	200	273	3.38	7.49	2.20	5.61	0.995	1.14
5000.0	0	0.2530	315	198	228	356	218	269	3.14	9.64	2.31	6.28	1.01	0.90
	2000	0.2548	295	189	228	359	217	272	3.36	6.84	2.09	6.26	1.01	0.93
8000.0	0	0.2609	326	219	237	381	237	290	3.77	9.17	2.43	6.75	1.06	0.97
	2000	0.2608	327	209	225	392	237	290	3.40	6.50	2.31	6.91	1.06	1.06

Примечание. Во всех случаях значение параметра $B_{11} = 0$, кроме отмеченных звездочкой, где $B_{11} = 2055.4$ эВ.

TiO_2 , TeO_2 и сложных оксидов с их участием. В стекле GeO_2 расстояние 12 равно 0.174 нм [14] или 0.170 - 0.174 [15]. В работе [16] расстояние 12 в стекле GeO_2 меньше (0.16 нм). Наоборот, для стекла $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{GeO}_2$ методом дифракции рентгеновых лучей получено расстояние Ge—O, равное 0.18 нм [17]. В соответствии с рис. 1 и табл. 2, расстоянию 0.174 нм отвечает параметр $B_{12} = 2080$ эВ. Эта величина неплохо согласуется с приведенной выше оценкой, использующей ионные радиусы Ge^{4+} и O^{2-} .

В стеклах $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ (≤ 10 мол. % TiO_2) расстояние Ti—O равно 0.189 - 0.191 нм [18]. Согласно рис. 1, значению 0.190 нм отвечает величина $B_{12} \approx 2940$ эВ, которая также согласуется с оценкой по ионным радиусам.

Для стекла $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 8.8\text{TeO}_2$ [19] получены два расстояния Te—O: 0.1922 нм (с координационным числом $z(\text{Te—O}) = 2.71$) и 0.2156 нм ($z = 0.85$). Усреднение дает расстояние 12, равное 0.198 нм. Интерполируя по рис. 1, получаем для TeO_2 значение $B_{12} \approx 3410$ эВ. Оно немного меньше, чем дает оценка по ионным радиусам.

На рис. 2 показаны ППКФ моделей оксидов с $B_{12} = 850$ и 8000 эВ при температуре 2000 К. При $B_{12} = 850$ эВ первые пики ППКФ очень высоки, особенно для пар 12 (см. табл. 2). Второй пик ППКФ пар 12 также довольно высок (~ 2.35). При $B_{12} = 850$ эВ радиус корреляции ближнего порядка составляет ~ 0.8 нм. У модели с $B_{12} = 8000$ эВ пики ППКФ для всех пар ионов смещены вправо, а радиус корреляции превышает 1.0 нм. На ППКФ пар 22 при $B_{12} = 8000$ эВ виден небольшой промежуточный максимум при ~ 0.46 нм.

Нагревание оксидов от нуля до 2000 К мало влияет на структуру. Координаты пиков ППКФ

почти не меняются, а их высоты, как правило, немного убывают (см. табл. 2). Координационные числа для пар 12 также очень слабо зависят от температуры. Это объясняется тем, что даже при 2000 К тепловая энергия оксидов очень мала по сравнению с полной энергией (0.5 - 0.7%, см. табл. 1).

ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОДЕЛЕЙ ОКСИДОВ MeO_2

В табл. 2 приведены две топологические характеристики, введенные ранее [11, 20] для классификации некристаллических структур. Первая из них — это средневзвешенная координата первых пиков ППКФ:

$$\bar{\rho}_1 = \sum X_i X_j r_1(ij) / d_0, \quad (2)$$

где X_i — мольные доли ионов i -го сорта. Аналогично определяется средневзвешенная высота первых пиков ППКФ:

Таблица 3. Число ионов Me с заданным значением координационного числа $z(12)$ в интервале от 2 до 9 при 2000 К

B_{12} , эВ	2	3	4	5	6	7	8	9
850	—	50	116	—	—	—	—	—
1250	—	10	155	1	—	—	—	—
1729.5	—	7	152	7	—	—	—	—
1848	—	7	152	7	—	—	—	—
3500	—	—	12	58	80	15	1	—
5000	—	—	2	25	75	56	8	—
8000	—	—	—	1	47	86	30	2

$$\bar{g}_1 = [\sum X_i X_j / g_1(ij)]^{-1}. \quad (3)$$

Далее вводится мера ширины первого пика ППКФ

$$y_{ij} = d_0/r_{\min}(ij) - d_0/r_1(ij) \quad (4)$$

и соответствующая средневзвешенная величина

$$\bar{y} = \sum X_i X_j y_{ij}. \quad (5)$$

Значение $\bar{y}$ позволяет рассчитать средневзвешенную высоту для плотных неупорядоченных структур:

$$g_{1p} = 1 + 0.5725\bar{y}^{-0.81525} + 0.000366\bar{y}^{-3}. \quad (6)$$

Для плотных структур выполняется два топологических правила: $\bar{\rho}_1 = 1.08 \pm 0.02$ и $s = \bar{g}_1/g_{1p} = 1.0$. Для рыхлых структур $\bar{\rho}_1 \leq 1.05$ и $s > 1$. Обычно, чем ниже координационные числа, тем меньше $\bar{\rho}_1$ и выше s .

Из табл. 2 и рис. 1 следует, что при $B_{12} \geq 8000$ эВ структуру оксида можно считать плотной. При остальных изученных значениях B_{12} эти структуры оказываются рыхлыми, особенно при $B_{12} < 3500$ эВ, где начинается быстрый подъем параметра s . Этому соответствует снижение координационного числа $\bar{z}(12)$ до 3.7 - 4.0.

Следует отметить, что формула (6) получена по данным для однокомпонентных некристаллических систем, где высота первого пика $g_1(r) > 2.0$. Для систем с низкими первыми пиками эта формула становится неточной. Поэтому использование аппроксимации (6) для систем, где встречаются низкие пики ППКФ (где $g_1(ij) < 2.0$), приводит к занижению фактора s . Это видно из табл. 2 на примере оксидов с $B_{12} = 5000$ эВ, где для пар 22 получены низкие пики ППКФ. Соответственно, величины s там занижены до ~ 0.9 .

Итак, анализ топологических характеристик подтверждает вывод о сначала медленном, а потом все более резком разрыхлении структуры при убывании параметра B_{12} , т.е. при уменьшении размеров иона Me^{4+} .

Некоторые данные позволяют считать, что склонность оксида к стеклованию тем больше, чем более рыхлой является его структура. Поскольку из оксидов MeO_2 легко стеклуются при охлаждении на воздухе GeO_2 , SiO_2 и не стеклуются TiO_2 , SnO_2 , ZrO_2 , то границей стеклования является значение $B_{12} \approx 2500$ эВ. Ему соответствуют топологические характеристики $\bar{\rho}_1 = 0.92$ и $s = 1.25$. Для TeO_2 оценка по рис. 1 дает значения $B_{12} \approx 3410$ эВ и $\bar{\rho}_1 = 0.94$, что лишь немного больше критического значения 0.92. С этим согласуется тот факт, что чистый TeO_2 не стеклуется при охлаждении на воздухе, однако стеклуется при добавлении оксида Li_2O .

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОДЕЛЕЙ ОКСИДОВ MeO_2

Как следует из табл. 1, увеличение параметра B_{12} приводит при всех температурах к удалению ионов Me^{4+} и O^{2-} друг от друга и к росту энергии

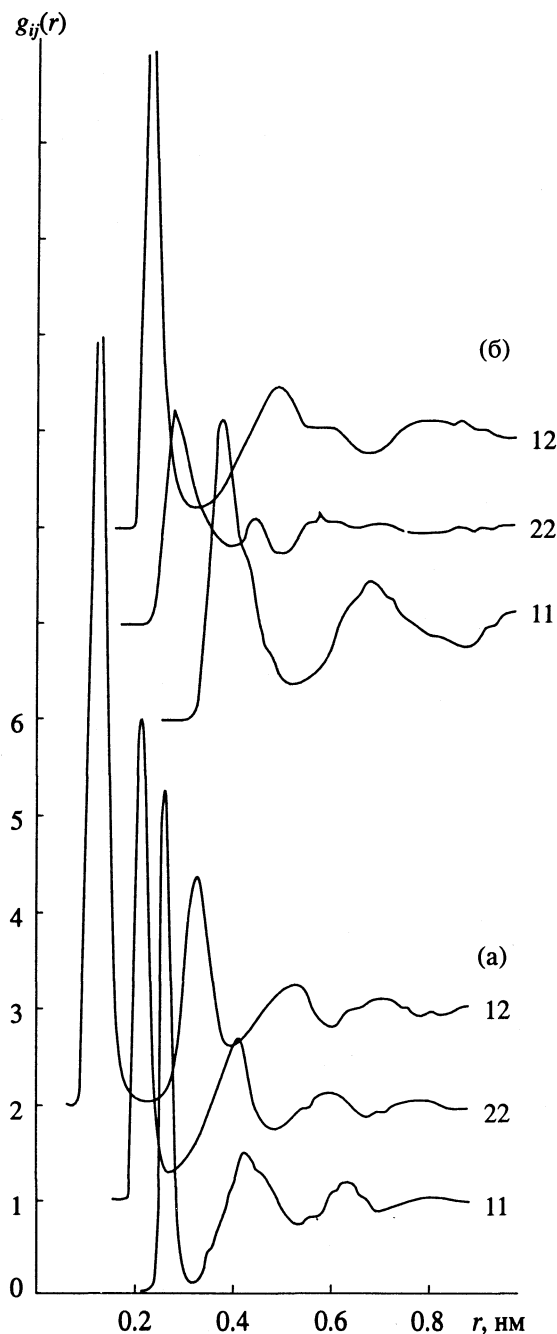


Рис. 2. Парциальные парные корреляционные функции моделей оксидов MeO_2 с $B_{12} = 850$ (а) и 8000 эВ (б) при 2000 К. Справа у кривых указаны пары ионов, кривые смещены вдоль оси ординат.

$E_{\text{полн}}$. Основной вклад в энергию дают кулоновское взаимодействие и отталкивание оболочек пар ионов 12. При $B_{11} = 0$ пары 11 не дают вклада в энергию. Однако некоторые модели кремнезема были построены при значении $B_{11} = 2055.4$ эВ [3]. При этой величине B_{11} вклад от отталкивания оболочек пар 11 в энергию составляет $U_{11} = 2.70$ кДж/г-ион при $B_{12} = 1729.5$ эВ и 2.44 кДж/г-ион при $B_{12} = 1848$ эВ. Эти вклады настолько малы по сравнению с полной энергией (и даже с энергией отталкивания всех ионных оболочек), что они совершенно не влияют на структуру. Поэтому при переходе от $B_{11} = 2055.4$ эВ к $B_{11} = 0$ можно просто вычесть из полной энергии эти вклады величин U_{11} . Соответственно значения энергий показаны в табл. 1.

Зависимость энергии $E_{\text{полн}}$ при 2000 К от параметра B_{12} близка к прямолинейной в координатах $E_{\text{полн}}^{-1} - \ln B_{12}$ (см. рис. 3) и может быть аппроксимирована формулой:

$$-10^4/E_{\text{полн}} (\text{кДж/г-ион}) = 2.44638 + 0.48339x - 0.02488x^2, \quad (7)$$

где $x = \ln(B_{12}/1729.5)$. Стандартное отклонение при такой аппроксимации составляет 0.00423 или 0.16%. Для энергии $E_{\text{полн}}$ стандартное отклонение при аппроксимации (7) равно в среднем ± 6 кДж/г-ион, что в несколько раз меньше ошибки определения $E_{\text{полн}}$. Следовательно, аппроксимация (7) вполне адекватна.

При нагревании от 0 до 2000 К энергия моделей возрастает. Если рассчитывать среднюю теплоемкость оксидов C_p в этом интервале, то результаты зависят от того, какое аморфное состояние используется – полученное до нагревания или после охлаждения от 2000 К до нуля. Разница между этими состояниями достигает 10–20 кДж/г-ион и обусловлена гистерезисом свойств оксидов. После охлаждения из высокотемпературного состояния энергия аморфной фазы оказывается ниже, чем до нагревания. Теплоемкость, рассчитанная с использованием данных для более устойчивых аморфных состояний, у всех оксидов близка к 24.4–25.0 Дж/г-ион К, т.е. к классическому значению $3R$. Этот результат естественен, так как модели описываются классической механикой. Поэтому, пользуясь аппроксимацией (7), можно рассчитать энергию $E_{\text{полн}}$ при любой температуре от 0 до 2000 К.

Для дальнейших расчетов желательно подобрать формулу, описывающую вклад величины U_{12} в энергию. На рис. 3 показан график величины $10^3/U_{12}$ (кДж/г-ион). Хотя в целом он прямолинейен, но в области значений B_{12} от 1729.5 до 1848 эВ на нем виден явный прогиб. Поэтому были найдены аппроксимирующие формулы отдельно

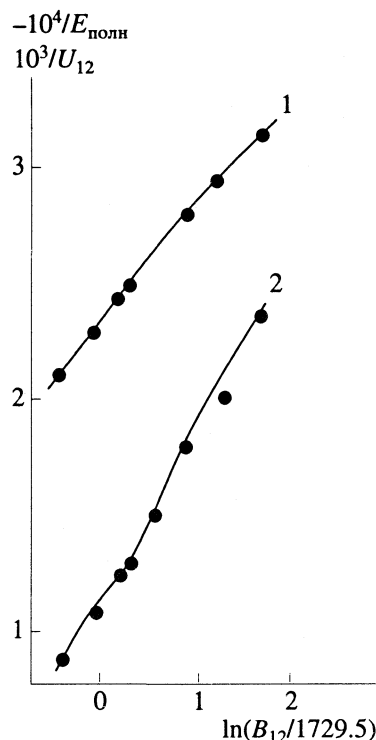


Рис. 3. Графики $10^4/E_{\text{полн}}$ (1) и $10^3/U_{12}$ (2) моделей оксидов MeO_2 в зависимости от $\ln(B_{12}/1729.5)$ при 2000 К.

для интервалов $B_{12} \leq 1848$ и для $B_{12} > 1848$ эВ. Для интервала $850 \leq B_{12} \leq 1848$ получается:

$$10^3/U_{12} = 1.24631 + 0.47578x - 0.11026x^2, \quad (8)$$

а для $B_{12} \geq 1848$ эВ

$$10^3/U_{12} = 1.22579 + 0.818688x - 0.056911x^2. \quad (9)$$

Стандартное отклонение выражения (8) от данных табл. 2 равно 2.33×10^{-4} , т.е. в среднем 0.02%. Ошибка аппроксимации формулой (9) равна 0.00833, т.е. в среднем 0.46%. Для самого вклада U_{12} это дает стандартное отклонение около 3.5 кДж/г-ион, что даже немного меньше средней величины колебаний вклада U_{12} в процессе молекулярно-динамического эксперимента.

Знание вклада U_{12} при различных значениях B_{12} позволяет рассчитать, как меняются вдоль гомологического ряда MeO_2 такие важные термодинамические свойства оксидов, как энергия Гиббса и энтропия. Обозначим $\lambda = B_{12}/1729.5$. В работе [2] показано, что

$$(\partial G / \partial \ln \lambda)_{p, T} = \langle U_{12} \rangle,$$

т.е.

$$\delta G_{\lambda} = G(\lambda_2) - G(\lambda_1) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \langle U_{12} \rangle d \ln \lambda. \quad (10)$$

Таблица 4. Распределение азимутальных углов в моделях оксидов MeO_2

B_{12} , эВ	T , К	Углы 212	Углы 121
850	2000	110.9 ± 11.0	160.5 ± 9.9
1250	2000	109.5 ± 12.0	155.9 ± 12.8
1729.5	0	109.2 ± 12.9	154.8 ± 14.7
	2000	109.1 ± 14.6	152.7 ± 14.5
1848	0	109.3 ± 13.4	155.0 ± 12.7
	2000	109.1 ± 15.2	152.9 ± 13.6
3500	0	103.4 ± 28.5	119.1 ± 19.8
	2000	103.3 ± 28.6	119.0 ± 19.9
5000	0	102.1 ± 29.9	114.4 ± 18.7
	2000	101.8 ± 30.0	114.4 ± 18.7
8000	0	101.8 ± 30.4	111.4 ± 17.9
	2000	101.3 ± 30.6	111.5 ± 17.8

Таблица 5. Термодинамические свойства оксидов MeO_2 при 2000 К (все энергии выражены в кДж/г-ион, а энтропия – в Дж/г-ион К)

B_{12} , эВ	δE_λ по (7)	δG_λ по (8) - (10)	$T\delta S_\lambda$	δS_λ
850	-696.0	-678.9	-17.1	-8.5
1250	-285.2	-279.1	-6.1	-3.0
1729.5	0	0	0	0
1848	52.6	52.9	-0.3	-0.1
3500	483.8	473.7	10.1	5.0
5000	676.5	661.4	15.1	7.5
8000	891.1	876.3	14.8	7.4

Здесь G – энергия Гиббса оксида, а $\langle U_{12} \rangle$ – среднее по Гиббсу (т.е. термодинамическое) значение энергии отталкивания оболочек ионов 12, которое непосредственно вычисляется в процессе молекулярно-динамического опыта. Используя аппроксимации (8) и (9), можно выполнить интегрирование (10) и рассчитать величину δG_λ для изученных моделей оксидов. Эти результаты приведены в табл. 5. Там же даны значения $\delta E_\lambda = E_{\text{полн}}(\lambda_2) - E_{\text{полн}}(\lambda_1)$, а также $T\delta S_\lambda = \delta E_\lambda - \delta G_\lambda$ и $\delta S_\lambda = S(\lambda_2) - S(\lambda_1)$, где S – энтропия оксида.

Очевидно, что с ростом параметра B_{12} полная энергия и энергия Гиббса оксидов монотонно увеличиваются. Энтропия же при этом возрастает до значения $B_{12} \approx 5000$ эВ, а далее перестает изменяться.

В случае серии оксидов вида MeO энтропия с ростом параметра B_{12} ведет себя немонотонно из-за довольно резких изменений структуры в интервале B_{12} от 1900 до 2550 эВ [13]. В случае же ряда MeO_2 ионы Me^{4+} составляют всего 1/3 общего числа ионов, и их роль в формировании струк-

туры значительно слабее, чем в оксидах MeO . Поэтому для гомологического ряда MeO_2 зависимость конфигурационной энтропии от параметра B_{12} выглядит гораздо проще и не обнаруживает экстремумов.

ОПИСАНИЕ ДРУГИХ ИОННЫХ СИСТЕМ ВИДА MeX_2

Полученные выше результаты можно применить к другим некристаллическим ионным системам вида MeX_2 , причем и в тех случаях, когда заряд иона Me не равен +4. В качестве примера рассмотрим BeF_2 , где $Z_1 = 2$ и $Z_2 = -1$. Бузинг [21] предложил для этой соли значения $B_{11} = 223.2$, $B_{12} = 396.25$ и $B_{22} = 449.4$ эВ. Учтем, что при $T = 0$ К умножение всех парных потенциалов (1) на одно и то же положительное число не нарушает равенства нулю всех равнодействующих сил, т.е. никак не влияет на равновесную структуру некристаллической системы. Поскольку структура слабо зависит от температуры, то это умножение мало изменит и структуру жидкости. При переходе от $Z_1 = 2$ к $Z_1 = 4$ произведение $Z_1 Z_2$ увеличивается в 4 раза. Поэтому соли BeF_2 соответствует значение $B_{12} = 396.25 \times 4 = 1585$ эВ гомологического ряда MeO_2 настоящей работы. Кстати, и соответствующая величина $B_{22} = 449.4 \times 4 = 1797.5$ эВ близка к принятому выше значению $B_{22} = 1500$ эВ.

Интерполяция данных табл. 2 дает для оксида с $B_{12} = 1585$ эВ межионное расстояние $r_1(12) = 158$ пм. Авторы [22] получили для компьютерной модели молекулы BeF_2 с парными потенциалами Бузинга расстояние 156 пм при 1153 К, что практически совпадает с нашей оценкой.

Аналогично ведут себя и остальные межионные расстояния. Интерполяция данных табл. 2 на $B_{12} = 1585$ эВ дает $r_1(11) = 312$ и $r_1(22) = 252$ пм. Авторы [22] получили для компьютерной модели жидкого BeF_2 соответственно 310 и 255 пм, что очень хорошо согласуется с нашей оценкой. Совпадают и средние координационные числа $\bar{z}(12)$: 3.99 у нас и 4.0 в [22].

Отсюда следует, что полученные в данной работе характеристики оксидов гомологического ряда MeO_2 могут быть использованы для предсказания структуры и свойств некристаллических ионных систем вида MeX_2 с любым зарядом иона Me , в частности, для галогенидов металлов второй группы периодической системы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Belashchenko D.K., Gopengauz I.E., Grytsenko A.B., Ostrovskij O.I. // ISIJ International. 1992. V. 32. N. 9. P. 990.
2. Белащенко Д.К., Гопенгауз И.Е., Островский О.И. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 7. С. 1753.

3. Woodcock L.V., Angell C.A., Cheeseman P. // J. Chem. Phys. 1976. V. 65. N. 4. P. 1565.
4. Mitra S.K. // Phil. Mag. 1982. V. B45. N. 5. P. 529.
5. Белащенко Д.К. // Неорган. материалы. 1990. Т. 26. № 1. С. 172.
6. Воронова Л.И., Лепинских Б.М., Бухтояров О.И. // Изв. вузов. Черная металлургия. 1987. № 5. С. 5.
7. Lee Chongmu // J. Phys. C: Solid State Physics. 1986. V. 19. N. 28. P. 5555.
8. Tsuneyuki S., Tsukada M., Aoki H. // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 61. N. 7. P. 869.
9. Scholze H. Glas. Berlin: Springer-Verlag, 1977. 342 S.
10. Sindzingre P., Gillan M.J. // J. Phys. C: Solid State Physics. 1988. V. 21. N. 22. P. 4017.
11. Белащенко Д.К., Гриценко А.Б., Островский О.И. // Металлы. 1991. № 3. С. 47.
12. Soules T. // J. Chem. Phys. 1979. V. 71. N. 11. P. 4570.
13. Белащенко Д.К. // Неорган. материалы. 1992. Т. 28. № 8. С. 1672.
14. Leadbetter A.J., Wright A.C. // J. Non-Crystalline Solids. 1972. V. 7. N. 1. P. 23, 141.
15. Wong J., Angell C.A. Glass. Structure by Spectroscopy. N.Y.; Basel: Marcel Dekker, 1976. 862 p.
16. Bondot P. // Acta Cryst. 1974. V. A30. N. 4. P. 470.
17. Kamiya K., Yoko T., Miki Y. et al. // J. Non-Crystalline Solids. 1987. V. 91. N. 2. P. 279.
18. Morikawa H., Osuka T., Marumo F. et al. // Ibid. 1986. V. 82. N. 1 - 3. P. 97.
19. Johnson P.A.V., Wright A.C., Yarker C.A. // Ibid. 1986. V. 81. N. 1, 2. P. 163.
20. Белащенко Д.К. // Металлы. 1990. № 2. С. 166.
21. Busing W.R. // J. Chem. Phys. 1972. V. 57. N. 7. P. 3008.
22. Rahman A., Fowler R.H., Narten A.H. // Ibid. 1972. V. 57. N. 7. P. 3010.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 546.221:546.231:546.241:546.732:546.742

К ТЕРМОДИНАМИКЕ РАСТВОРИМОСТИ СИММЕТРИЧНЫХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА

© 1993 г. Г. В. Макаров*, Н. Я. Воевода*, В. В. Батраков**, Т. В. Кудашева*

* Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова

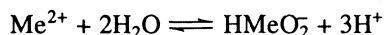
** Московский государственный педагогический университет

Поступила в редакцию 15.01.92 г.

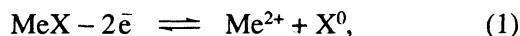
На основании величины рН перехода $\text{Me}^{2+} \rightleftharpoons \text{HMeO}_2^-$ и диаграмм Пурбэ халькогенидов никеля и кобальта определен, а величина $\Delta_f G$ иона HMeO_2^- , используемая для расчета стандартного электродного потенциала процесса на указанных халькогенидах с его участием. Определен тип потенциал-определяющих ионов, характеризующих состояние равновесия системы халькогенид металла–вода, и рассчитана их минимальная концентрация. На примере сульфида никеля показана независимость потенциала и рН равновесной точки от кристаллической модификации вещества.

Симметричные халькогениды никеля (NiX) и кобальта (CoX), являясь формульными аналогами халькогенидов железа (FeX), отличаются тем, что лишь некоторые из них встречаются самостоятельно в природе, например, миллерит (NiS), джайпурит (CoS), фребольдит (CoSe) и имеют достаточно полное минералогическое описание [1], тогда как NiSe , NiTe и CoTe синтезированы. Сульфиды FeS , NiS , CoS условно относят к низкоустойчивым соединениям [2], а сведения об электрохимии и о растворимости селенидов и теллуридов железа, никеля и кобальта ограничены. В общем случае растворимость (L) твердого кристаллического соединения типа $A_a B_b$ связана с термодинамической величиной произведения растворимости ПР выражением $L = (\text{ПР}/a^a b^b)^{1/(a+b)}$, а симметричного вещества $\text{MeX} - L = \text{ПР}^{1/2}$ и определяется некоторыми физико-химическими параметрами (температура, окислительно-восстановительный потенциал рН среды и др.). Анализ диаграмм рН–потенциал позволяет осуществить расчет стехиометрической растворимости, т.е. такой, которая подразумевает сохранение в растворе отношения $\text{Me} : \text{X}$, соответствующего таковому в твердом халькогениде. В зависимости от рН среды никель (равно и кобальт) может существовать в форме иона Me^{2+} или HMeO_2^- (для последнего в справочной литературе отсутствует значение изобарно-изотермического потенциала). Для того, чтобы построить диаграмму Пурбэ и определить местоположение точки, в которой концентрация халькогена равна суммарной концентрации ионов металла, необходимо знать ве-

личину $\Delta_f G(\text{HMeO}_2^-, 298 \text{ K})$. Состояние равновесия между указанными ионами



характеризуется тем, что равенство концентраций $[\text{Me}^{2+}] = [\text{HMeO}_2^-]$ наблюдается лишь при строго определенной величине рН. В этом случае халькогенид металла находится в равновесии с ионами обоих типов:



а его электродный потенциал описывается уравнениями:

$$E_1 = E_1^\circ + \frac{b}{2} \lg [\text{Me}^{2+}], \quad (3)$$

$$E_2 = E_2^\circ - \frac{3}{2} b \text{pH} + \frac{b}{2} \lg [\text{HMeO}_2^-]. \quad (4)$$

В точке, отвечающей величине рН перехода $\text{Me}^{2+} \rightleftharpoons \text{HMeO}_2^-$, потенциал $E_1 = E_2$. Следовательно, стандартные электродный (E_2°) и изобарно-изотермический (ΔG_p° при 298 K) потенциалы реакции (2) будут определяться следующими выражениями:

$$E_2^\circ = E_1^\circ + \frac{3}{2} b \text{pH}, \quad (5)$$

$$\Delta G_p^\circ = -zFE_2^\circ = -zFE_1^\circ - \frac{3}{2} zFb \text{pH}. \quad (6)$$

В свою очередь, согласно термохимии реакции (2),

$$\Delta G_p^\circ = \Delta G^\circ(\text{MeX}) + 2\Delta G^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta G^\circ(\text{HMeO}_2^-),$$

откуда

$$\Delta_f G^\circ(\text{HMeO}_2^-) = \Delta_f G^\circ(\text{MeX}) + 2\Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta G_p^\circ \quad (7)$$

или, подставив выражение (6) в (7), имеем

$$\Delta_f G^\circ(\text{HMeO}_2^-) = \Delta_f G^\circ(\text{MeX}) + 2\Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}) + zFE_1^\circ + \frac{3}{2}zFbpH. \quad (8)$$

Результаты расчета $\Delta_f G^\circ(\text{HMeO}_2^-)$ по уравнению (8), термодинамические данные для которого взяты из [3 - 6], судя по величине изобарно-изотермического потенциала образования подобного иона железа, могут служить термодинамической

табличной величиной и использоваться в термохимии. Ниже приведены значения $\Delta_f G^\circ$, кДж/моль, для HMeO_2^- -ионов в водном растворе:

HFeO_2^-	HNiO_2^-	HCoO_2^-
-379.159	-349.289	-347.028

(Согласно [3], $\Delta_f G^\circ(\text{HFeO}_2^-) = -379.07$ кДж/моль.)

Графо-аналитическое определение минимальной концентрации возможных потенциалопределяющих ионов (рис. 1 и 2) на основании уравнений реакций (1), (2), а также реакций:

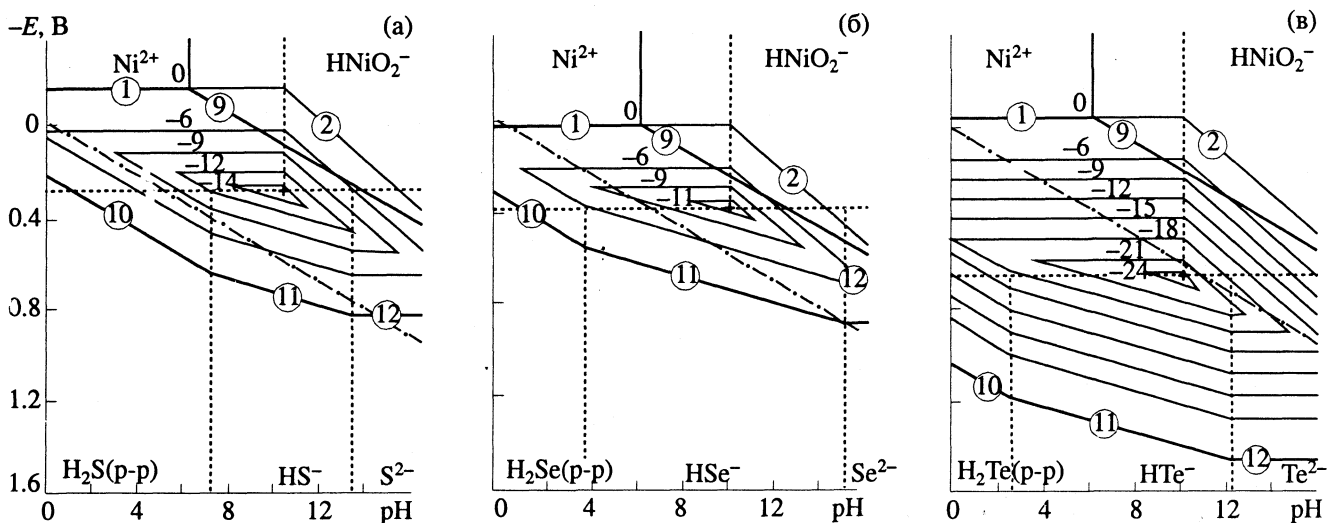
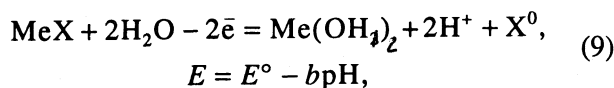


Рис. 1. Диаграмма Пурбэ сульфида (а), селенида (б) и теллурида (в) никеля для значений концентрации потенциалопределяющих ионов, логарифм которых указан на линиях. Номер в круге соответствует номеру уравнения в тексте.

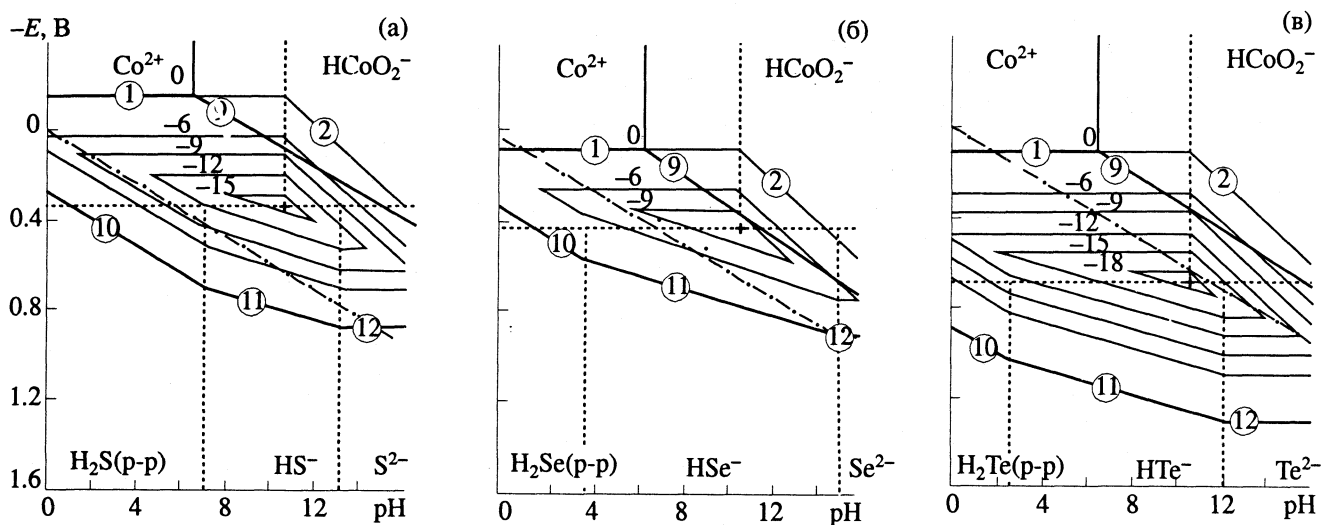


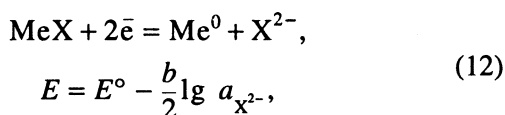
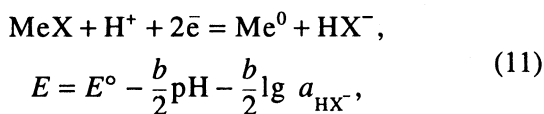
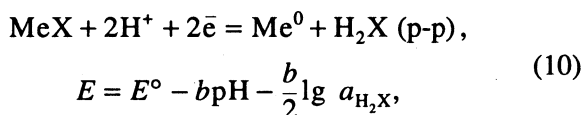
Рис. 2. Диаграмма Пурбэ сульфида (а), селенида (б) и теллурида (в) кобальта. Обозначения те же, что и на рис. 1.

Таблица 1. Термодинамические характеристики состояния равновесия системы NiX(CoX)–вода при 298 K ($c = [\text{Me}^{2+}] = [\text{HMeO}_2^-]$, $c_1 = [\text{HX}^-]$)

X	–E, В	c, М	c ₁ , М
NiX, pH = 10.13			
S	0.3117	8.30×10^{-16}	1.66×10^{-15}
Se	0.3930	1.11×10^{-12}	2.22×10^{-12}
Te	0.6878	2.41×10^{-25}	4.82×10^{-25}
CoX, pH = 10.57			
S	0.3208	4.31×10^{-17}	8.62×10^{-17}
Se	0.4132	1.95×10^{-12}	3.89×10^{-15}
Te	0.6901	5.08×10^{-20}	1.02×10^{-19}

Таблица 2. Величины ПР халькогенидов никеля и кобальта в водных растворах при 298 K

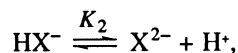
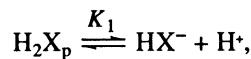
X	Расчет	[4, 5]	Расчет	[4, 5]
NiX		CoS		
S	2.75×10^{-30}	9.39×10^{-22}	7.43×10^{-33}	3.10×10^{-23}
Se	4.93×10^{-24}	1.99×10^{-33}	1.51×10^{-23}	
Te	2.32×10^{-9}	7.94×10^{-39}	1.03×10^{-38}	



где $b = 0.0591$, позволяет дать характеристику стехиометрической растворимости халькогенидов никеля и кобальта (табл. 1). На рис. 1 и 2 точка, отвечающая приведенным в табл. 1 параметрам, отмечена крестиком и соответствует равенству концентраций $[\text{HX}^-] = [\text{Me}^{2+}] + [\text{HMeO}_2^-]$. Изопотенциальный разрез через данную точку отличается тем, что общая концентрация халько-

гена c_x остается постоянной при любой величине pH и равной сумме концентраций всех не содержащих кислорода форм, т.е. $c_x = [\text{H}_2\text{X}] + [\text{HX}^-] + [\text{X}^{2-}]$. Распределение халькогена по формам отвечает кислотно-основному равновесию в системе. При сдвиге pH среды от характерной точки в сторону его уменьшения концентрация $[\text{H}_2\text{X}_p]$ возрастает, $[\text{HX}^-]$ – уменьшается, а $[\text{X}^{2-}]$ стремится к нулю. При смещении величины pH вправо, наоборот, концентрация $[\text{X}^{2-}]$ увеличивается, $[\text{HX}^-]$ – убывает, а $[\text{H}_2\text{X}] = 0$.

Так как формульное содержание халькогена в каждом из приведенных состояний не зависит от pH и остается постоянным, то величина c_x при любом значении pH не может превышать минимальную потенциалопределяющую концентрацию, в данном случае, HX^- -иона. Следовательно, последняя величина по сути характеризует растворимость данного халькогенида в гипотетической бескислородной и бесхалькогенводородной среде. В строго эквивалентном количестве в системе появляются ионы металла. Для симметричного электролита растворимость и произведение растворимости связаны соотношением $\text{ПР} = L^2$. Полученные значения ПР, представленные в табл. 2, например, для сульфидов и теллуридов металлов, гораздо меньше, чем соответствующие им литературные данные. Для селенида никеля соотношение полученных величин обратное. Для селенида и теллурида кобальта справочные данные ПР не обнаружены. Вместе с тем, ни литературная, ни рассчитанная и представленная в табл. 2 величина ПР не является теоретически корректной. Термодинамически она должна оставаться постоянной $\text{ПР} = [\text{Me}^{2+}][\text{X}^{2-}]$, а в случае изменения концентрации одного из ионов, концентрация второго должна автоматически смещаться в противоположном направлении. Однако концентрация халькогенид-иона $[\text{X}^{2-}]$ обусловлена природой кислоты, которую он формирует, и в соответствии с кислотно-основным равновесием доля α_2 этого иона будет зависеть от первой K_1 и второй K_2 констант диссоциации:



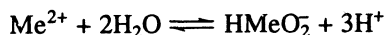
т.е.

$$\alpha_2 = K_1 K_2 \alpha_0 / [\text{H}^+]^2,$$

Таблица 3. Термодинамические характеристики состояния равновесия системы NiS–H₂O при 298 K, pH = 10.13 и $E = -0.3117\text{В}$ ($c = [\text{Ni}^{2+}] = [\text{HNiO}_2^-]$)

NiS	–ΔG, кДж/моль	[HS [–]], М	c, М	ПР[4]	ПР(13)
α	73.986	1.66×10^{-15}	8.30×10^{-16}	3.21×10^{-21}	2.75×10^{-30}
β	107.008	2.82×10^{-21}	1.41×10^{-21}	1.10×10^{-26}	7.95×10^{-42}
γ	114.114	1.59×10^{-22}	7.98×10^{-23}	2.10×10^{-28}	2.53×10^{-44}

где α_0 есть доля недиссоциированной $H_2X(p-p)$ кислоты: $\alpha_0 = [1 + K_1/[H^+] + K_1K_2/[H^+]^2]^{-1}$. В то же время доля α_1 свободных ионов металла $[Me^{2+}]$ определяется собственным равновесием:



и зависит от pH перехода $\alpha_1 = [1 + 10^{-A+3pH}]^{-1}$, где A – постоянная величина, равная для перехода никеля 30.40, кобальта – 31.70 [7]. Подставляя в выражение термодинамической величины ПР значения концентраций ионов, рассчитанных как произведение $\prod c\alpha_i$, где c – минимальная потенциалопределяющая концентрация, а α_i – мольная доля соответствующего иона, имеем

$$\begin{aligned} ПР &= c\alpha_1 c\alpha_2 = c^2 [1 + 10^{-A+3pH}]^{-1} \times \\ &\times K_1K_2\alpha_0/[H^+]^2 = c^2 \frac{K_1K_2\alpha_0}{[1 + 10^{-A+3pH}] [H^+]^2} = \\ &= \frac{K_1K_2 [1 + K_1/[H^+] + K_1K_2/[H^+]^2]^{-1}}{[1 + 10^{-A+3pH}] [H^+]^2}. \end{aligned} \quad (13)$$

Из полученного выражения следует, что величина ПР не может оставаться постоянной, поскольку в правой части уравнения (13) фигурирует переменный параметр – pH. Следовательно, с изменением кислотности или основности среды будет менять свое значение не только растворимость труднорастворимого электролита, но и величина ПР. Произведение ионов, рассчитанное на основании уравнения (13) для pH = 10.13, имеющего термодинамическую обоснованность, отличается от экспериментально найденного [4, 5] тем, что оно меньше на 10 и более порядков. Потенциал и pH точки, характеризующей на диаграмме Пурбэ состояние равновесия, как следует из табл. 3, не меняются при переходе от одной модификации сульфида никеля к другой. Постоянство указанных параметров определяется природой и состоянием потенциалопределяющих ионов (Ni^{2+} , HS^- и $HNiO_2^-$) в растворе, а не предысторией их появления в системе.

На основании изложенного можно заключить, что произведение минимальной концентрации потенциалопределяющих ионов ($[Me^{2+}] + [HMeO_2^-]$) $\cdot [HX^-]$ симметричного труднорастворимого электролита (MeX) в гипотетических водных бескислородных, не содержащих газообраз-

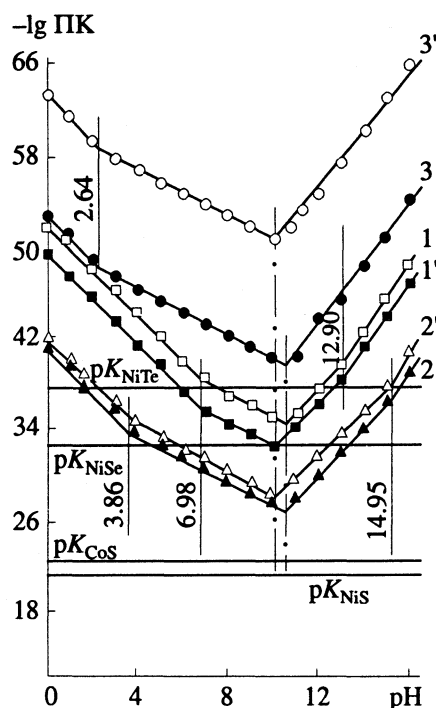


Рис. 3. Зависимости логарифма произведения концентраций ионов металла и халькогена $[Me^{2+}] \cdot [X^{2-}]$ от pH среды при 298 К; 1, 2, 3 – ион кобальта Co^{2+} , 1', 2', 3' – ион никеля Ni^{2+} ; 1, 1' – сульфид-, 2, 2' – селенид-, 3, 3' – теллурид-ион.

ного халькогенводорода $H_2X(g)$ средах, может использоваться как ПР этого вещества только при значениях параметров характерной точки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Минералы. Справ. Т. 1. М.: Изд-во АН СССР, 1960. С. 217 - 218, 234 - 237, 541 - 542.
2. Лаптев Ю.В., Сиркис А.Л., Колонин Г.Р. Сера и сульфидообразование в гидрометаллургических процессах. Новосибирск: Наука, 1987. 160 с.
3. Гаррелс Р.М., Крайст И.Л. Растворы, минералы, равновесия // Пер. с англ. М.: Мир, 1968. 368 с.
4. Добош Д. Электрохимические константы. М.: Мир, 1980. С. 200 - 205.
5. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. М.: Атомиздат, 1971. С. 181 - 183.
6. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1991. 432 с.
7. Справочник химика. Т. III. М.; Л.: Химия, 1964. С. 781, 791.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7:546.682

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ФАЗЫ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

© 1993 г. Н. И. Мацкевич, Т. Л. Попова, В. А. Титов, В. С. Кравченко,
В. П. Шабурова, О. Г. Потапова

Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт неорганической химии, Новосибирск

Поступила в редакцию 13.03.92 г.

В калориметре растворения с изотермической оболочкой в 6 М НСl при 323 К измерены энтальпии растворения Y_2O_3 , CuO , BaCO_3 , BaCuO_2 , $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. На основании полученных данных рассчитаны энтальпии образования фаз BaCuO_2 , $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ($x = 6.4 - 6.9$). Установлено, что при комнатной и более низких температурах соединение 1 : 2 : 3 менее выгодно, чем смесь $(1/2)\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{CuO} + 2\text{BaCuO}_2$.

По данным высокотемпературных исследований, проведенных методом ЭДС [1], при 1100 - 1300 К в системе Y-Ba-Cu-O термодинамически наиболее устойчива фаза 1 : 2 : 3. Косвенно этот факт подтвержден всем опытом твердофазного синтеза соединения 1 : 2 : 3, которое, в частности, получают по керамической технологии из Y_2O_3 , CuO , BaCO_3 при 1200 К.

Экстраполяция данных [1] на комнатные температуры приводит к выводу о термодинамической неустойчивости соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ по отношению к распаду на купрат бария, фазу 2 : 1 : 1 и оксид меди. Результаты калориметрической работы [2] свидетельствуют, что при комнатных температурах фаза $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ термодинамически менее выгодна, чем смесь $(1/2)\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5 + 2\text{BaCuO}_2$.

В то же время, согласно результатам калориметрической работы [3], фаза 1 : 2 : 3 устойчива при комнатных температурах. (Следует отметить, что с точки зрения характеристики образцов и методики проведения эксперимента работа [3] представляется весьма тщательным исследованием.)

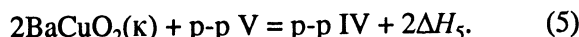
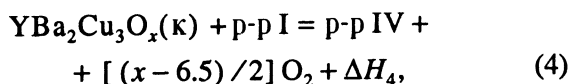
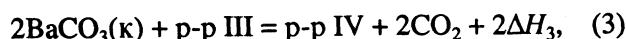
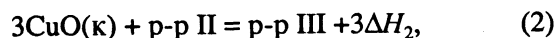
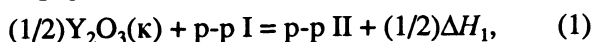
Таким образом, сведения о термодинамических характеристиках $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ противоречивы и вопрос о термодинамической устойчивости этого соединения при комнатных и более низких температурах открыт.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

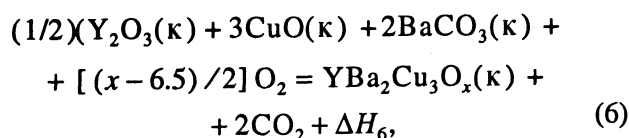
Методика. Так же как и в работах [2, 3] нами был применен метод калориметрии растворения. В качестве растворителя использованы растворы, приготовленные на основе 6 М соляной кислоты (р-р I). Одна из серий экспериментов проведена с добавлением KCl для улучшения комплексообразования в растворах. Результаты опытов в присутствии хлорида калия и без него практически совпадали.

Эксперименты по определению энтальпий образования фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ и купрата бария проводились в калориметре растворения с изотерми-

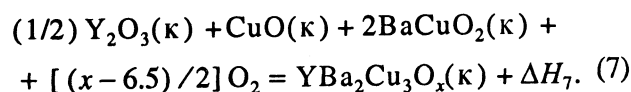
ческой оболочкой. Калориметрические циклы были построены таким образом, что измеренная теплота растворения соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ сравнивалась с теплотой растворения смесей BaCO_3 , CuO , Y_2O_3 (C1) и BaCuO_2 , CuO , Y_2O_3 (C2):



Считая, что растворы, полученные после растворения соединения 1 : 2 : 3, с одной стороны, и смесей C1, C2, с другой, идентичны, можно записать

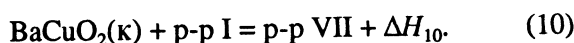
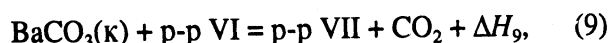
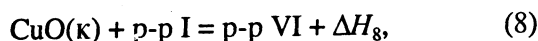


причем $\Delta H_6 = (1/2)\Delta H_1 + 3\Delta H_2 + 2\Delta H_3 - \Delta H_4$,



Здесь $\Delta H_7 = (1/2)\Delta H_1 + \Delta H_2 + 2\Delta H_5 - \Delta H_4$.

Для определения энтальпии образования купрата бария были измерены энтальпии следующих реакций:



В предположении идентичности растворов, полученных после растворения BaCuO_2 , с

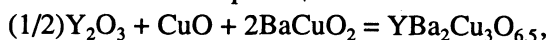
одной стороны, и смеси BaCO_3 , CuO , с другой, получим



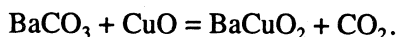
$$\Delta H_{11} = \Delta H_8 + \Delta H_9 - \Delta H_{10}.$$

Следует отметить, что запись реакций (1) - (3), (8), (9) носит условный характер. В экспериментах во избежание ошибок, связанных с возможным образованием в исследуемых растворах различных растворных комплексов (в зависимости от последовательности растворения), порядок растворения компонентов варьировался. Энтальпия растворения одного компонента в одной последовательности растворения рассчитывалась как средняя из шести опытов. Погрешности были определены для 95%-ного интервала с использованием коэффициента Стьюдента. Было установлено, что в пределах точности опытов суммарно выделяющиеся теплоты совпадают при различных последовательностях растворов. Оценки дисперсий энтальпий суммарных реакций (6), (7) определялись известными формулами распространения погрешностей: $S^2 = \sum \alpha_i^2 S_i^2$ (α_i – коэффициенты при теплотах в реакциях (1) - (5)). Окончательно, 95%-ные доверительные интервалы вычислялись усреднением дисперсий энтальпий суммарных реакций, полученных в результате различных последовательностей растворов. Идентичность конечных состояний контролировалась следующим образом. В интервале $10^4 - 3 \times 10^4 \text{ см}^{-1}$ были сняты электронные спектры растворов, полученных после растворения соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ($x = 6.4 - 6.9$) и смесей $(1/2)\text{Y}_2\text{O}_3 + 3\text{CuO} + 2\text{BaCO}_3$ (1), $(1/2)\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{CuO} + 2\text{BaCuO}_2$ (2). В результате было установлено, что при проведении экспериментов на воздухе через ~10 - 15 мин спектры всех полученных растворов становятся одинаковыми вне зависимости от кислородного индекса в образцах фазы 1 : 2 : 3.

Описанный выше выбор калориметрического цикла позволяет использовать минимальное количество опорных величин для определения энтальпии образования соединения 1 : 2 : 3 и купрата бария и осуществить внутреннюю проверку полученных результатов. Действительно, можно сравнить энтальпию реакции:



полученную непосредственно по разности энтальпий растворения смеси Y_2O_3 , CuO , BaCuO_2 и фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ и рассчитанную по следующим, также непосредственно измеренным реакциям:



Опыты по получению энтальпий реакций (1) - (5), (8) - (10) проводились в калориметре растворения с изотермической оболочкой, который представлял собой стеклянный сосуд Дьюара, помещенный в латунный стакан. Для по-

вышения производительности установки [5] в ней была существенно модернизирована схема регистрации температурных изменений [6] и автоматизирован процесс калибровки по джоулеву теплу. В новом варианте [6] калориметр имел воспроизводимость по тепловому значению 0.03% (до автоматизации 0.1%).

С целью проверки правильности работы установки было проведено растворение стандартного вещества – хлорида калия. Результаты экспериментов показали, что в пределах точности полученная величина энтальпии растворения хлорида калия ($17.529 \pm 0.009 \text{ кДж/моль}$) согласуется с рекомендованной в литературе ($17.524 \pm \pm 0.007 \text{ кДж/моль}$ [7]).

Опыты проводились при 323 К. Выбор такого значения T был связан с тем, что при более низких температурах скорость растворения $\text{Y}_2\text{O}_3(\text{к})$ недостаточна для проведения прецизионных калориметрических экспериментов [8]. В проводимых калориметрических экспериментах величина главного периода составляла 20 - 30 мин. Навески веществ составляли 0.06 - 0.3 г. Все исходные вещества хранились в эксикаторе во избежание контакта с влагой воздуха и углекислым газом. Процедура проведения экспериментов по растворению аналогична описанной в [5].

Исходные вещества. Для проведения исследований использовали следующие реактивы: CuO , марки ОСЧ-16-5 (предварительно прокаливали в течение 15 ч при 900 К в атмосфере кислорода); оксид иттрия, марки ИТО МГР, и BaCO_3 , марки ОСЧ 16-5 (прокаливали в течение 4 ч при 650 К). Купрат бария синтезировали на воздухе при 1120 К по керамической технологии из предварительно термически обработанных CuO и BaCO_3 . Образец $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ готовили из Y_2O_3 , CuO , BaCO_3 . Стехиометрическую смесь оксидов иттрия, меди и карбоната бария перетирали, прессовали в таблетки и выдерживали при 1200 К в атмосфере кислорода. Общая продолжительность синтеза составляла 120 ч. За это время образец несколько раз перетирали и вновь прессовали в таблетки. После окончания синтеза температуру снижали, и образец отжигали в атмосфере кислорода при следующем температурном режиме: 1100 К – 16 ч, 700 К – 6 ч, 500 К – 6 ч.

Полученное таким образом соединение имело температуру сверхпроводящего перехода 92 К при ширине перехода 1 К и представляло собой ромбическую фазу. С целью получить фазу 1 : 2 : 3 с меньшим содержанием кислорода исходный образец выдерживали на воздухе при температурах 500 - 1200 К в течение 1 - 2 ч. Содержание кислорода определяли по зависимости параметров решетки от кислородного индекса.

Все вещества были охарактеризованы методами рентгенофазового и химического анализов. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрак-

тометре ДРОН-3 (CuK_α -излучение). Все образцы представляли собой индивидуальные фазы. Химический анализ на содержание металлов был сделан атомно-абсорбционным методом [4], кроме того, содержание бария контролировалось весовым методом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Ниже приведены условия проведения типичного калориметрического опыта:

Объем калориметра 200 мл; навески $\text{Y}_2\text{O}_3 \equiv 0.06$ г, $\text{CuO} \equiv 0.1$ г, $\text{BaCO}_3 \equiv 0.18$ г, $\text{BaCuO}_2 \equiv 0.1$ г, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5} \equiv 0.3$ г.

Энтальпии (кДж/моль) реакций (1) - (5), (8) - (10) были на уровне:

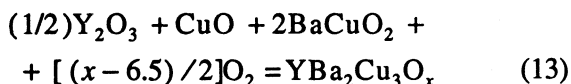
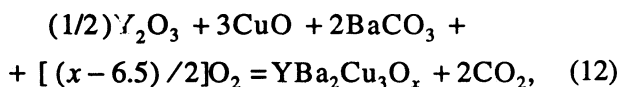
$$\Delta H_1 \equiv -390, \quad \Delta H_5 \equiv -270,$$

$$\Delta H_2 \equiv -55, \quad \Delta H_8 \equiv -51,$$

$$\Delta H_3 \equiv -12, \quad \Delta H_9 \equiv -10,$$

$$\Delta H_4 \equiv -850, \quad \Delta H_{10} \equiv -273.$$

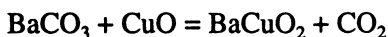
На основании измеренных энтальпий растворения для реакций



рассчитаны значения $\Delta H(323 \text{ K}, x)$, кДж:

x	6.9	6.7	6.6	6.5	6.4
ΔH_{12}	417 ± 5	440 ± 5	457 ± 3	460 ± 3	462 ± 3
ΔH_{13}	13 ± 4	36 ± 5	53 ± 3	56 ± 3	59 ± 3

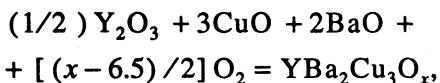
Для реакции



получено $\Delta H(323 \text{ K}) = +201 \pm 5$ кДж.

Как видно из приведенных выше данных, различные термодинамические циклы приводят к согласующимся значениям теплот процессов, что свидетельствует об отсутствии в измерениях серьезных систематических погрешностей.

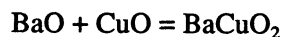
Использование теплоты реакции $\text{BaO} + \text{CO}_2 = \text{BaCO}_3$ [9] и данных по теплоемкостям веществ [9, 10] позволило рассчитать энтальпии образования соединений $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ и купрата бария из оксидов при стандартной температуре:



при этом были получены следующие значения (кДж):

x	6.9	6.7	6.6	6.5	6.4
$-\Delta H(298 \text{ K})$	122 ± 5	99 ± 5	82 ± 3	79 ± 3	77 ± 3

Для реакции



получено $\Delta H(298 \text{ K}) = -66 \pm 5$ кДж.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В настоящей работе определены энтальпии образования фазы 1 : 2 : 3 и купрата бария из оксидов. В отличие от авторов [3, 11], которые при проведении калориметрических экспериментов в 4 М HClO_4 для расчета энтальпии образования фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ использовали восемь опорных величин, мы для расчетов привлекли только одну опорную величину. Результаты нашей работы и исследований [3, 11] хорошо согласуются между собой, если устранить допущенную авторами ошибку, связанную с использованием при расчетах заимствованного из работы [12] и непереведенного из калорий в джоули значения для энтальпии растворения $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: $\Delta H(\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5})$ (пересчитанное) = -88 ± 10 кДж/моль [3] – из оксидов, $\Delta H(\text{BaCuO}_2)$ (пересчитанное) = -57 ± 10 кДж/моль [11] – из оксидов. Величина энтальпии образования купрата бария находится в удовлетворительном согласии со значением -53 ± 12 кДж/моль [1].

Таким образом, на основании результатов нашего исследования и литературных данных по энтропиям фаз $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, BaCuO_2 [1, 10] можно заключить, что при комнатной и более низких температурах соединение 1 : 2 : 3 термодинамически менее выгодно, чем смесь $(1/2)\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{CuO} + 2\text{BaCuO}_2$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Воронин Г.Ф. // Журн. Всесоюз. хим. общ-ва им. Д.И. Менделеева. 1989. Т. 34. № 4. С. 466.
- Грунин В.С., Пивоваров М.М., Патрина И.Б. и др. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 307. № 1. С. 143.
- Morss L.R., Sonnenberger D.C., Thorn R.J. // Inorg. Chem. 1988. V. 27. P. 2106.
- Шабурова В.П., Юделевич И.Г. // Журн. аналит. химии. 1988. Т. 43. № 4. С. 603.
- Стенин Ю.Г., Коковин Г.А., Жамская Н.Н. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1977. Т. 20. № 2. С. 91.
- Репков В.В., Мацкевич Н.И., Осипова Г.Е., Ерофеев С.Г. // Препринт СО АН СССР. ИНХ; № 90 - 11. Новосибирск, 1990. 23 с.
- Матюшин Ю.Н., Конькова Т.С., Воробьев А.Б., Лебедев Ю.А. // Всесоюз. конф. по калориметрии и химической термодинамике. 1984. С. 604.
- Глыбин В.П., Добротин Р.Б., Акулова Г.В. // Журн. неорганической химии. 1971. Т. 16. № 10. С. 2640.
- Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т. 1 - 4. Справ. / Отв. ред. Л.В. Гурвич. М.: Наука, 1984 - 1988.
- Шейман М.С., Чуринов С.А., Камелова Г.П. и др. // XII Всесоюз. конф. по химической термодинамике и калориметрии. Горький, 1988. С. 140.
- Morss L.R., Dorris S.E., Lindemer T.B. // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 1990. V. 27. P. 327.
- Щукарев С.А., Орлова Г.М., Борисова З.У. // Журн. общ. химии. 1960. Т. 30. № 7. С. 2097.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.8

РАСЧЕТ СТАНДАРТНЫХ ЭНТАЛЬПИЙ СОЛЬВАТАЦИИ КАТИОНОВ НА ОСНОВЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ЦИКЛА

© 1993 г. А. И. Мишустин, В. Ф. Столыпин

Московский институт химического машиностроения

Поступила в редакцию 22.05.92 г.

С помощью термодинамического цикла Ван Аркеля рассчитаны стандартные энтальпии сольватации катионов щелочных металлов, бериллия, магния, кальция и алюминия, а также аммония в различных растворителях. Выявлен определяющий вклад энергии ближних взаимодействий катион-молекула в стандартную энтальпию сольватации катионов.

Расчеты термодинамических характеристик сольватации ионов относятся к актуальным проблемам физической химии растворов. Ввиду сложности строгих теоретических расчетов в случае неводных растворов используются приближенные методы. Нами разработана универсальная методика расчетов термодинамических функций сольватации ионов, не использующая подгоночных параметров и основанная на термодинамическом цикле Ван Аркеля [1]. Этот цикл включает стадию образования ионного сольватного комплекса в газовой фазе, которая доступна изучению методом масс-спектрометрии высокого давления [2], а также легче поддается теоретическому расчету по сравнению с более широко распространенным термодинамическим циклом в жидкой фазе. В [1] нами были рассчитаны стандартные энергии Гиббса сольватации катионов в шести растворителях в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными. В настоящей работе аналогичная методика применена для расчета стандартной энтальпии сольватации катионов в различных растворителях. Необходимо отметить, что ранее цикл Ван Аркеля применялся другими авторами для расчетов энтальпии гидратации ионов [3 - 5], однако наша методика применима к различным растворителям и, кроме того, учитывает более широкий круг взаимодействий.

Сольватация, т.е. перенос иона из газовой фазы в раствор, заменяется следующей последовательностью ступеней цикла:

- 1) испарение n молекул растворителя (n – координационное число иона в растворе);
- 2) присоединение этих молекул к иону в газовой фазе с образованием сольватного комплекса;
- 3) создание в объеме растворителя полости, способной вместить сольватный комплекс;
- 4) перенос сольватного комплекса из газовой фазы в полость и исчезновение поверхностного натяжения на поверхности полости вследствие

того, что она образована теми же молекулами, что и внешняя поверхность сольватного комплекса;

5) “включение” электростатических и неэлектростатических взаимодействий сольватного комплекса с окружающим растворителем.

Таким образом, стандартная энтальпия сольватации, ΔH° заменяется суммой пяти членов $\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3^{\text{сольв}} + \Delta H_4 + \Delta H_5$. Первый член рассчитан умножением на n стандартной энтальпии испарения растворителя (значения взяты из [6]). Координационные числа катионов выбраны как наиболее вероятные по данным рентгено- и нейтронографии [7, 8]. Для катионов Li^+ , Na^+ и Be^{2+} взято значение $n = 4$, для остальных $n = 6$; кроме того, для катионов Na^+ в воде проведены также расчеты для $n = 6$. Величина ΔH_2 получена для катионов щелочных металлов и аммония из масс-спектрометрических данных [9 - 14], а для остальных катионов – из квантово-механических расчетов [15 - 18]. В нескольких случаях недостающие значения энергий присоединения последних молекул были получены экстраполяцией, как в [1]. Вклады следующих двух ступеней цикла приняты равными по величине и противоположными по знаку на том основании, что при введении в полость сольватного комплекса поверхностное натяжение исчезает. Ступени 3 и 4 можно представить как мысленное изъятие из жидкости группы молекул и возвращение их сгруппированными вокруг катиона. Это допущение подкреплено тем, что катион сравнительно слабо влияет на свойства удаленных от него углеводородных групп молекул растворителя, образующих внешнюю поверхность сольватного комплекса. Безусловно, для водных растворов такое допущение не подходит вследствие образования водородных связей, поэтому результаты наших расчетов для водных растворов следует рассматривать как менее строгие.

Взаимодействие сольватного комплекса с окружающим растворителем рассчитывалось как сумма вкладов электростатического, дисперсионного и индукционного взаимодействий в допущении их взаимонезависимости. Сольватный комплекс аппроксимировался сферой, диаметр которой σ_s рассчитывался по формуле:

$$\sigma_s = 2\sigma_L + \sigma_{\text{ион}}, \quad (1)$$

где σ_L – диаметр молекулы, $\sigma_{\text{ион}}$ – диаметр иона; соответствующие значения взяты из [6]. Электростатический вклад рассчитывался по уравнению Борна:

$$\Delta H_{\text{эл}} = -\frac{N_A z^2 e^2}{\sigma_s} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} - \frac{T}{\epsilon^2} \frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right), \quad (2)$$

где ϵ – относительная диэлектрическая проницаемость растворителя, T – абсолютная температура, N_A – число Авогадро, z – зарядовое число иона, e – заряд электрона. Энтальпия дисперсионного взаимодействия рассчитывалась с помощью уравнения Гиббса–Гельмгольца, исходя из уравнения Кирквуда–Мюллера [6, 19]:

$$\Delta H_{\text{дисп}} = \frac{16\pi N_A^2 E \alpha_L \alpha_s (1 + \rho T)}{3V^\circ \sigma_{12}^3 (\alpha_L/\chi_L + \alpha_s/\chi_s)}, \quad (3)$$

где ρ – коэффициент объемного расширения растворителя, V° – его молярный объем, E – энергия электрона, $\sigma_{12} = (\sigma_L + \sigma_s)/2$, α_L и χ_L – электрическая поляризуемость и магнитная восприимчивость молекул, α_s и χ_s – то же для сольватного комплекса соответственно. При выводе (3) из выражения для $\Delta H_{\text{дисп}}$ путем дифференцирования по T было принято, что значения α_L , χ_L и σ не зависят от температуры [19]. Оценочные расчеты, проведенные для ряда жидкостей, показывают, что величина $\partial V^\circ/\partial T$ более чем на два порядка превосходит производные $\partial \alpha_L/\partial T$ и $\partial \chi_L/\partial T$. Как и в работе [1], было сделано допущение $\alpha_s = n\alpha_L$, $\chi_s = n\chi_L$.

Аналогичным образом был получен энтальпийный вклад индукционного взаимодействия на основе уравнения Дебая [19]:

$$\Delta H_{\text{инд}} = -4\pi N_A \mu_L^2 \alpha_s (1 + \rho T) / 3V^\circ \sigma_{12}^3, \quad (4)$$

где μ_L – электрический дипольный момент молекулы растворителя. Значения α_L , χ_L и μ_L взяты из [6].

Таким образом, расчет $\Delta H_{\text{сольв}}^\circ$ производился по формуле:

$$\Delta H_{\text{сольв}}^\circ = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_{\text{эл}} + \Delta H_{\text{дисп}} + \Delta H_{\text{инд}}. \quad (5)$$

Результаты расчетов отдельных вкладов и $\Delta H_{\text{сольв}}^\circ$ приведены в табл. 1 и 2. Для сравнения приведены “экспериментальные” значения $\Delta H_{\text{сольв}}^\circ$, полученные из калориметрических данных путем деления на ионные вклады. Сравнение рассчитанных нами и экспериментальных значений показывает, что первые систематически занижены – в среднем на 18% для водных растворов и на 10% для неводных. В случае двух- и трехзарядных катионов и аммония согласие лучше, за исключением завышенного значения для Be^{2+} и заниженного значения для Ca^{2+} . В случае Be^{2+} расхождение можно объяснить худшим качеством квантомеханических расчетов (приближение ППДП/2 [18] в отличие от неэмпирических расчетов для других катионов).

Рассчитанные нами в [1] значения $\Delta G_{\text{сольв}}^\circ$ также были систематически заниженными по срав-

Таблица 1. Вклады в стандартные энтальпии сольватации ионов (кДж/моль)

Ион	ΔH_1	$-\Delta H_2$	$-\Delta H_{\text{эл}}$	$-(\Delta H_{\text{дисп}} + \Delta H_{\text{инд}})$	$-\Delta H^{\circ}_{\text{сольв}}$	
					расчет	опыт
в воде						
Li ⁺	176	406	210	23	463	522
Na ⁺	176	307	190	18	339	407
Na ⁺	264	403	190	17	356	407
K ⁺	264	334	172	22	264	324
Rb ⁺	264	307	166	20	229	299
Cs ⁺	264	279	158	17	190	274
NH ₄ ⁺	264	329	166	18	249	320
Be ²⁺	176	2857	230	27	2938	2492
Mg ²⁺	264	1979	207	31	1953	1931
Ca ²⁺	264	1145	188	26	1095	1584
Al ³⁺	264	4672	217	35	4660	4688
в ацетонитриле						
Na ⁺	133	369	139	28	403	420
K ⁺	199	404	130	25	360	347
Rb ⁺	199	358	126	24	309	324
Cs ⁺	199	335	121	23	280	329
NH ₄ ⁺	199	377	126	21	325	311

Таблица 2. Вклады в стандартные энтальпии сольватации катионов натрия и калия в различных растворителях (кДж/моль)

Растворитель	ΔH_1	$-\Delta H_2$	$-\Delta H_{\text{эл}}$	$-(\Delta H_{\text{дисп}} + \Delta H_{\text{инд}})$	$-\Delta H^\circ_{\text{сольв}}$	
					расчет	опыт
K ⁺						
ДМСО	317	551	114	27	375	359
ДМФ	285	433	114	30	292	360
ДМА	319	473	107	29	290	–
Ацетон	185	405	120	29	369	390
MeOH	225	359	147	25	306	343
Na ⁺						
Ацетон	123	394	126	21	418	466
MeOH	150	335	156	18	359	428

нению с экспериментальными. В обоих случаях это можно объяснить неточной аппроксимацией сольватного комплекса сферой, в то время как молекулы второй координационной сферы могут заходить в промежутки между молекулами первой координационной сферы, что снижает эффективный диаметр жесткосферного сольватного комплекса по сравнению с рассчитанным по формуле (1). Тем не менее результаты расчетов правильно передают тенденцию изменения $\Delta H_{\text{сольв}}^{\circ}$ при изменении иона и растворителя.

Сравнение вкладов ступеней цикла показывает, что главным является вклад ΔH_2 . Можно обсудить результаты в терминах более распространенного цикла с введением в раствор "голового" иона. Если суммировать первые четыре ступени цикла, результат эквивалентен введению "голового" иона в раствор и образованию сольватного комплекса. Данный процесс характеризуется суммой $\Delta H_1 + \Delta H_2$, которая, как видно из табл. 1 и 2, сопоставима по величине с вкладом от взаимодействия сольватного комплекса с растворителем, а для многозарядных ионов существенно его превосходит. Это подтверждает тезис о существенном вкладе энергии ближнего взаимодействия в величину стандартной энтальпии сольватации катионов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мишустин А.И., Столыпин В.Ф. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 9. С. 2329.
2. Кебарле П. // Ионы и ионные пары в органических реакциях. М.: Мир, 1975. С. 41.
3. Мищенко К.П., Сухотин А.М. // Журн. физ. химии. 1953. Т. 27. № 1. С. 26.
4. Дракин С.И., Карлина О.К. // Там же. 1985. Т. 59. № 8. С. 1912.
5. Eley D.D., Evans M.G. // Trans. Faraday Soc. 1938. V. 34. P. 1093.
6. Marcus Y. Ion Solvation. N.Y.: J. Wiley, 1985. P. 307.
7. Дорош А.К. Структура конденсированных систем. Львов: Вища шк., 1981. 176 с.
8. Овчинникова В.Д., Тростин В.Н. // Ионная сольватация. М.: Наука, 1987. С. 251.
9. Dzidic I., Kebarle P. // J. Phys. Chem. 1970. V. 74. N. 7. P. 1466.
10. Davidson R., Kebarle P. // J. Amer. Chem. Soc. 1976. V. 98. N. 20. P. 6125.
11. Sunner J., Kebarle P. // Ibid. 1984. V. 106. N. 21. P. 6135.
12. Guo B.C., Conklin B.J., Castleman A.W. // Ibid. 1989. V. 111. N. 17. P. 6506.
13. Meot-Ner (Mautner) M., Speller C.V. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. N. 25. P. 6616.
14. Liebman J.F., Romm M.J., Meot-Ner M. et al. // Ibid. 1991. V. 95. N. 3. P. 1112.
15. Probst M.M. // Chem. Phys. Lett. 1987. V. 137. N. 3. P. 229.
16. Probst M.M. // J. Mol. Struct. 1990. V. 208. P. 45.
17. Ortega-Blake I., Novaro O., Les A., Rybak S. // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. N. 11. P. 5405.
18. Russeger P., Lischka H., Schuster P. // Theor. Chim. Acta. 1972. V. 24. P. 191.
19. Столыпин В.Ф., Мишустин А.И. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 12. С. 3233.

УДК 536.632

ИЗОБАРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ БИНАРНЫХ РАСТВОРОВ
n-БУТИЛОВОГО И n-ГЕКСИЛОВОГО СПИРТОВ
ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

© 1993 г. Я. М. Назиев, М. М. Баширов, М. А. Талыбов

Азербайджанский технический университет, Баку

Поступила в редакцию 04.06.92 г.

Проведено экспериментальное исследование изобарной теплоемкости растворов *n*-бутилового и *n*-гексилового спиртов при концентрациях 25, 50, 75 масс. % в диапазоне температур от 303 до 521 К и давлений от атмосферного до 50 МПа. Результаты экспериментального исследования описаны единым уравнением.

В настоящее время в связи с отсутствием информации по калорическим свойствам бинарных растворов алифатических спиртов и надежных теоретических и эмпирических методов расчета изобарной теплоемкости, ее экспериментальное определение приобретает особую актуальность.

С учетом сказанного, настоящая работа посвящена экспериментальному исследованию изобарной теплоемкости бинарных растворов *n*-бутилового и *n*-гексилового спиртов при концентрациях 25, 50, 75 масс. %.

Опыты проводили на вновь созданной экспериментальной установке, работающей по методу импульсно-регулярного режима. Конструкция измерительного прибора и методика проведения экспериментов по измерению теплоемкости при постоянном давлении приведены в работах [1, 2]. Растворы приготавливали весовым способом на аналитических весах марки ВЛА-200г-М.

Очистку *n*-бутилового (марки "ч") и *n*-гексилового (марки "ч") спиртов проводили на колонке четкой ректификации. Согласно хроматографи-

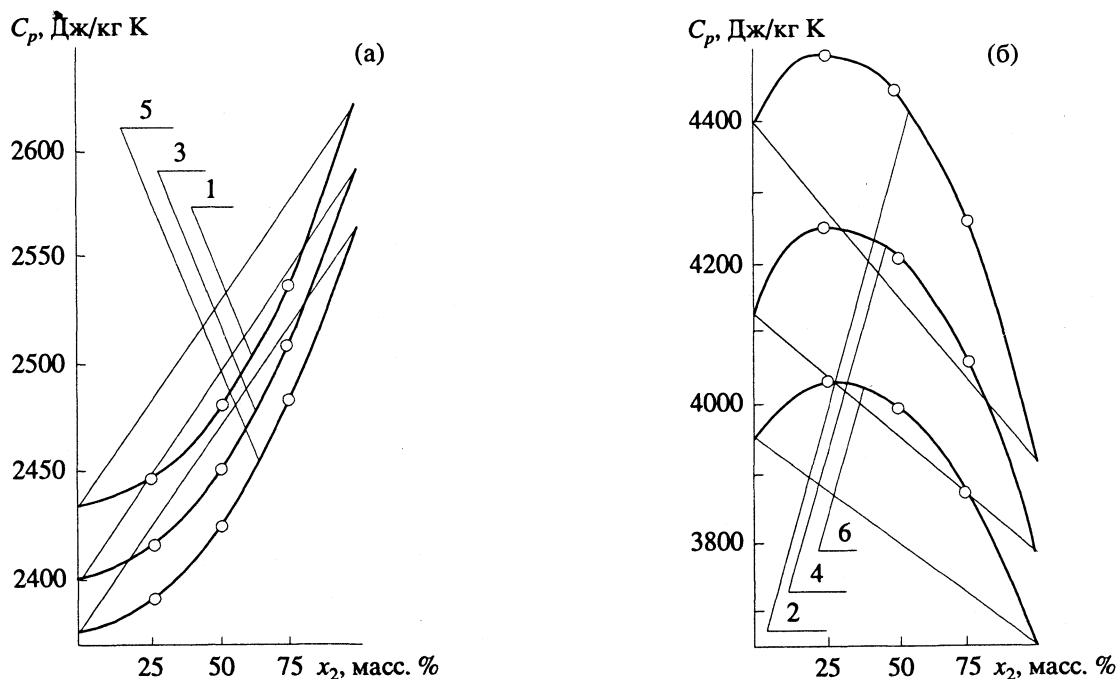


Рис. 1. Концентрационные зависимости (x_2 – концентрация *n*-гексилового спирта) величин C_p растворов *n*-бутилового и *n*-гексилового спиртов при температурах 300 (а) и 521 К (б) и давлениях 0.1 (1), 5 (2), 20 (3, 4), 50 МПа (5, 6).

ческому анализу, конечная чистота *n*-бутилового спирта составила 99.9%, а *n*-гексилового – 99.8%.

Измерена объемная изобарная теплоемкость (C_p^I) жидких растворов *n*-бутилового и *n*-гексилового спиртов при различных температурах ($T = 303 - 521$ К) и давлениях ($p = 0.1 - 50$ МПа). Эксперименты проводили по изотермам. В опытах шаг температуры составлял приблизительно 25 К. На всех изотермах изобарную теплоемкость

измеряли при давлениях 0.1; 5; 10; 20; 30; 40; 50 МПа.

Экспериментальные данные по изобарной теплоемкости растворов *n*-бутилового и *n*-гексилового спиртов получены впервые.

На основе полученных данных об объемной изобарной теплоемкости и литературных данных о плотности (ρ) [3] по известному соотношению вычислялась массовая изобарная теплоемкость C_p .

Таблица 1. Экспериментальные значения в интервале давлений 0.1 - 50 МПа массовой $C_p \times 10^{-3}$, Дж/кг К (I) и объемной $C_p^I \times 10^{-3}$, Дж/м³ К (II) теплоемкостей бинарных растворов *n*-бутилового и *n*-гексилового спиртов (x_1 – концентрация *n*-бутилового спирта, масс. %)

T, К	0.1		5		10		20		30		40		50	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
$x_1 = 25$														
303.25	2.536	2062	2.524	2063	2.519	2064	2.508	2075	2.502	2084	2.491	2088	2.482	2095
325.95	2.709	2159	2.695	2159	2.684	2161	2.676	2172	2.667	2182	2.661	2192	2.647	2196
347.55	2.870	2239	2.856	2239	2.843	2242	2.834	2253	2.826	2267	2.818	2279	2.804	2285
377.35	3.096	2336	3.073	2334	3.055	2338	3.041	2352	3.030	2368	3.017	2380	3.007	2394
400.75	3.281	2403	3.239	2395	3.223	2401	3.196	2413	3.181	2429	3.167	2444	3.155	2460
426.65	–	–	3.443	2453	3.413	2456	3.372	2468	3.349	2487	3.331	2504	3.316	2511
448.15	–	–	3.608	2489	3.569	2494	3.516	2502	3.480	2521	3.459	2541	3.439	2558
472.65	–	–	3.801	2505	3.752	2512	3.682	2528	3.637	2549	3.603	2569	3.577	2589
497.65	–	–	4.018	2521	3.952	2532	3.861	2554	3.807	2583	3.759	2604	3.717	2618
520.15	–	–	4.228	2526	4.147	2547	4.032	2576	3.973	2616	3.906	2632	3.843	2649
$x_1 = 50$														
301.95	2.474	2001	2.460	2000	2.451	2003	2.443	2012	2.433	2020	2.424	2027	2.415	2031
320.25	2.621	2090	2.605	2089	2.596	2091	2.586	2101	2.577	2108	2.569	2120	2.561	2124
347.15	2.849	2215	2.831	2213	2.819	2217	2.807	2228	2.799	2238	2.789	2254	2.779	2262
371.05	3.061	2316	3.036	2311	3.019	2315	3.005	2328	2.996	2343	2.985	2359	2.971	2370
397.15	3.301	2415	3.255	2402	3.236	2407	3.212	2421	3.195	2438	3.183	2455	3.169	2468
418.35	–	–	3.438	2468	3.415	2472	3.373	2487	3.351	2500	3.334	2519	3.319	2535
448.65	–	–	3.719	2539	3.677	2545	3.607	2556	3.570	2569	3.543	2589	3.523	2609
468.45	–	–	3.908	2575	3.853	2581	3.765	2595	3.712	2605	3.677	2628	3.650	2647
499.65	–	–	4.210	2601	4.124	2612	4.015	2640	3.937	2654	3.886	2676	3.846	2696
521.65	–	–	4.429	2594	4.331	2618	4.192	2655	4.105	2673	4.036	2703	3.982	2725
$x_1 = 75$														
304.25	2.453	1975	2.439	1975	2.431	1978	2.421	1985	2.413	1994	2.403	1998	2.393	2005
321.35	2.604	2060	2.590	2057	2.580	2062	2.568	2070	2.560	2080	2.551	2089	2.541	2096
347.05	2.836	2182	2.817	2180	2.804	2186	2.793	2197	2.785	2214	2.773	2224	2.763	2235
370.15	3.054	2288	3.023	2279	3.009	2283	2.995	2302	2.986	2320	2.977	2336	2.965	2349
401.25	3.342	2403	3.297	2390	3.277	2396	3.254	2417	3.239	2439	3.226	2457	3.212	2473
420.65	–	–	3.478	2453	3.450	2460	3.414	2477	3.389	2496	3.373	2518	3.356	2535
447.45	–	–	3.739	2524	3.697	2529	3.637	2544	3.592	2560	3.570	2585	3.547	2605
471.35	–	–	3.968	2556	3.915	2571	3.833	2587	3.771	2604	3.735	2627	3.709	2652
495.95	–	–	4.208	2563	4.143	2593	4.031	2623	3.958	2640	3.909	2666	3.867	2687
520.75	–	–	4.462	2543	4.373	2594	4.228	2639	4.149	2669	4.071	2687	4.014	2705

Результаты полученных нами данных C_p и C_p^I для растворов *n*-бутилового и *n*-гексилового спиртов приводятся в табл. 1.

При построении концентрационных зависимостей выявлено, что максимальное отклонение от закона аддитивности при концентрации (50 + 50)% составляет –1.8% для изобары 0.1 МПа при температуре 303 К. При увеличении температуры отклонение уменьшается и уже при температуре ~363 К оно равно нулю. Далее с ростом температуры отклонение от правила аддитивности меняет свой знак на противоположный и начинает увеличиваться. Максимальное отклонение от закона аддитивности при концентрации (50 + 50)% составляет +6.6% для изобары 5 МПа при температуре 521 К. На изотерме 521 К отклонение от аддитивности при концентрации (50 + 50)% для давления 50 МПа составляет +4.9%. Надо отметить, что на всех изотермах при увеличении давления отклонение от закона аддитивности уменьшается.

Аналогичная картина наблюдается и для концентраций (75 + 25)% и (25 + 75)% (рис. 1).

Анализ концентрационных зависимостей показал, что во всех случаях отклонения от правила аддитивности меняют свой знак на противоположный только в пределах температур 353 - 363 К.

Полученные экспериментальные данные для каждой из исследуемых растворов описаны уравнением вида:

$$C_p = C_{p_1}x_1 + C_{p_2}x_2 + x_1x_2 [A(358 - T) + B(50 - p) + D + EpT], \quad (1)$$

где C_p – искомая теплоемкость раствора, Дж/(кг К); C_{p_1} , C_{p_2} , x_1 , x_2 – теплоемкость, концентрация первого и второго компонентов раствора соответственно; p – давление, МПа; A , B , D , E – коэффициенты. Значения C_{p_1} , C_{p_2} заимствованы из [2, 4]. Значения коэффициентов, входящих в уравнение (1), определены на ЭВМ и равны: $A = -7.004526$; $B = -24.26881$; $D = 1228.84$; $E = -0.064431$.

Уравнение (1) описывает экспериментальные данные с погрешностью $\pm 0.7\%$ во всем исследованном интервале параметров, только при температурах 303 - 323 К и давлениях 0.1 - 20 МПа погрешность доходит до 2.0%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Назиев Я.М. // Инж.-физ. журн. 1986. Т. 51. № 4. С. 613.
2. Назиев Я.М., Баширов М.М., Бадалов Ю.А. // Там же. 1986. Т. 51. № 5. С. 789.
3. Назиев Я.М., Шахвердиев А.Н., Мехтиева Г.Р., Сафаров Д.Т. Плотность и вязкость растворов алифатических спиртов // Тематический сборн. науч. тр. Баку: Изд. АЗИУ, 1991. С. 103.
4. Назиев Я.М., Талыбов М.А., Баширов М.М. Теплоемкость гексилового спирта при высоких давлениях // Ученые записки. Баку: Изд. АЗИУ, 1992. № 4.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СВЕРХПРОВОДНИКОВ
В СИСТЕМЕ Y–Ba–Cu–OI. ФАЗА $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+z}$

© 1993 г. Г. Ф. Воронин, С. А. Дегтярев

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

Поступила в редакцию 31.07.92 г.

Рассмотрены переменные, характеризующие термодинамическое состояние фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+z}$ (123) в системе Y–Ba–Cu–O. Показано, что для однозначной интерпретации результатов термодинамических измерений необходимо знать не только содержание кислорода в образце, но и его распределение по различным кристаллографическим позициям. Даны формулы, позволяющие рассчитывать термодинамические функции фазы 123 в различных состояниях, как равновесных, так и неравновесных. Результаты расчетов сопоставлены с экспериментальными данными, появившимися в литературе в последнее время.

Методы химической термодинамики позволяют прогнозировать внешние условия, при которых интересующие соединения и растворы являются устойчивыми по отношению к фазовым и химическим превращениям в другие вещества, а также изменения в температуре, давлении, составе окружения, приводящие к потере их устойчивости. Но для теоретических расчетов равновесий необходимо располагать данными о термодинамических функциях всех веществ в рассматриваемой многокомпонентной системе, которые в принципе способны вступать друг с другом в химические реакции или изменять свои фазовые состояния. Минимальным набором таких данных являются сведения об энтропиях и энтальпиях образования всех фаз системы в зависимости от температуры, давления и химического состава. Эти функции определяют, как правило, экспериментально. Однако непосредственно использовать их для расчетов равновесий обычно не удастся, так как даже вполне приемлемые с точки зрения экспериментальных методик погрешности в термодинамических свойствах веществ могут привести к полностью ошибочным результатам расчетов. Это происходит из-за некоррелированности погрешностей в свойствах разных фаз и высокой чувствительности результатов расчета некоторых равновесий к значениям исходных термодинамических функций веществ. Чтобы уменьшить влияние экспериментальных погрешностей, пользуются самосогласованными, оптимизированными в пределах рассматриваемой системы наборами термодинамических данных, при получении которых совместно учитываются все имеющиеся результаты не только прямых экспериментальных исследова-

ний термодинамических свойств веществ, но и химических и фазовых равновесий с их участием [1].

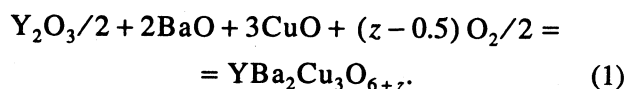
В термодинамике высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) проблема надежности и точности термодинамических данных стоит очень остро. Для этих веществ характерны два типа равновесий с сильно различающимися временами релаксации: равновесия, связанные со сравнительно быстрыми процессами обмена кислородом между кристаллическими фазами и окружающей атмосферой, и равновесия, зависящие от значительно более медленных процессов катионной диффузии. Вследствие малой подвижности катионов для получения образцов ВТСП с равновесным фазовым составом необходимы длительные, многосуточные отжижки, но при температурах ниже 300–400°C и они часто не приводят к успеху. По этой причине мало надежными оказываются динамические методы изучения фазовых равновесий, такие как ДСК, динамическая ТГ, эффузионные методы, включая масс-спектрометрию. С другой стороны, многие осложнения возникают из-за быстрого кислородного обмена исследуемых образцов вещества с окружением и, как следствие, неэффективным закаливанием их кислородного состава. Это касается, например, калориметрических измерений теплоемкостей и теплосодержаний ВТСП. По указанным причинам, а также из-за высокой общей химической активности, исследуемые образцы очень часто оказывались неравновесными, а результаты экспериментов не удавалось отнести к какому-либо определенному метастабильному состоянию вещества.

Для сверхпроводниковой системы Y–Ba–Cu–O набор самосогласованных термодинамических

функций был получен нами ранее [2]. Вследствие крайне малой изученности системы многие термодинамические функции веществ в этом наборе были предсказаны теоретически на основании правдоподобных термодинамических моделей фаз и общих методов оценки термодинамических свойств. В то время, например, полностью отсутствовали экспериментальные сведения о термодинамических свойствах сверхпроводников 124 и 247. Расчеты равновесий с помощью данных [2] и опубликованные в последующем результаты экспериментальных работ показали, что в целом термодинамические функции фаз были выбраны правильно. За прошедшие два года получено, однако, много новых данных и возникла необходимость в их анализе, обобщении и уточнении в рамках единого самосогласованного набора. Результаты этой работы, относящиеся к сверхпроводниковым фазам системы Y–Ba–Cu–O, изложены ниже.

Термодинамические функции твердого раствора кислорода в фазе 123, полученные в [2, 3], основывались на результатах многих разнообразных термодинамических и структурных исследований. Большинство последующих экспериментальных данных адекватно описывается моделью [2, 3]. Некоторые результаты проверки модели фазы 123 опубликованы ранее [3 - 5]. В дополнение, на рис. 1 с результатами калориметрических опытов сопоставляется рассчитанная стандарт-

ная энтальпия образования фазы 123 из оксидов и кислорода по реакциям:



Экспериментальные данные получены с помощью измерения теплот растворения закаленных образцов 123 в хлорной кислоте [6 - 8] или в расплавах боратных стекол [9]. На рис. 1 показаны также погрешности определения энтальпий образования по оценкам самих авторов. Наибольший вклад в эти оценки вносит суммирование вероятных погрешностей отдельных стадий термохимического цикла. Более надежными с этой точки зрения являются результаты [9], поскольку они получены растворением веществ, участвующих непосредственно в реакции (1). Опубликованы также результаты [10] измерений энтальпий растворения 123 в хлорной кислоте с иным калориметрическим циклом, чем в [6 - 8], однако данные имеют, по-видимому, большую систематическую погрешность: например, теплота образования фазы 123 из оксидов при 298 К и $z = 0.54$ получалась в [10] положительной! Теоретическая кривая на рис. 1 рассчитана по следующим формулам, описывающим термодинамические свойства фазы:

$$\begin{aligned} \Delta_f G^{\text{ox}}(\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+z}, T, z, x) = \\ = \Delta_f H^{\text{ox}} - T \Delta_f S^{\text{ox}}, \end{aligned} \quad (2)$$

$$\Delta_f H^{\text{ox}}/R = A_1 + A_2 z + z(1-z)a_1^h + (c^2 - x^2)b_1^h, \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \Delta_f S^{\text{ox}}/R = B_1 + B_2 z + z(1-z)[a_1^s + a_2^s(1-z)] + \\ + (c^2 - x^2)b_1^s + S^{\text{id}}/R, \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} S^{\text{id}}/R = -(c+x) \ln(c+x) - (c-x) \ln(c-x) - \\ - (1-c+x) \ln(1-c+x) - \\ - (1-c-x) \ln(1-c-x) - \\ - z \ln z - (1-z) \ln(1-z), \end{aligned} \quad (5)$$

в которых $\Delta_f G^{\text{ox}}$, $\Delta_f H^{\text{ox}}$ и $\Delta_f S^{\text{ox}}$ – энергия Гиббса, энтальпия и энтропия образования фазы 123 из оксидов Y_2O_3 , BaO , CuO и O_2 соответственно, S^{id} – идеальная часть энтропии смешения, x – параметр порядка, показывающий степень упорядочения атомов кислорода в базовой плоскости кристаллической решетки раствора ($x = 0$ для тетрагональной фазы и $x = c$ для полностью упорядоченной орторомбической фазы [3]), $c = z/2$; $R = 8.3144$ Дж/моль К; $A_1 = -4477.6$ К; $B_1 = 4.117$; $A_2 = -10669.8$ К; $B_2 = -10.4058$; $a_1^h = 886.731$ К; $a_1^s = 0.4871$; $a_2^s = -1.4204$; $b_1^h = 1158.53$ К, $b_1^s = -3.33514$. Равновесные значения x , z и парциаль-

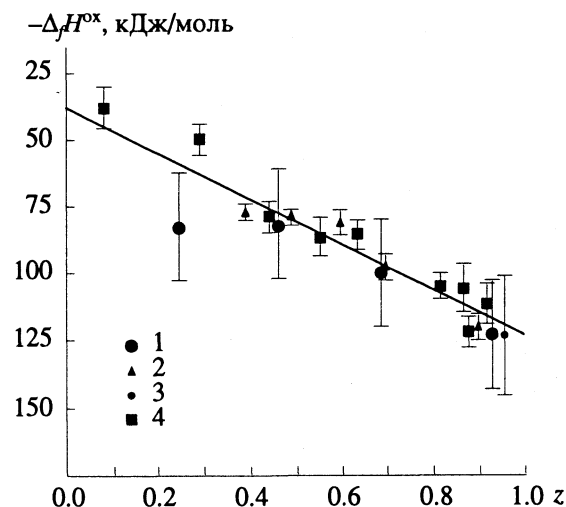


Рис. 1. Энтальпии реакции образования $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+z}$ по уравнению (1) при 298.15 К. Кривая рассчитана по (3). Точками обозначены экспериментальные данные: 1 – [6], 2 – [7], 3 – [8], 4 – [9]. Данные [6, 8] увеличены на 54.5 кДж/моль по сравнению с оригиналом (см. [3]). Указаны оцененные авторами погрешности измерений.

ного давления кислорода над фазой, $P(\text{O}_2)$, находятся с помощью равенств

$$T \ln [(c+x)(1-c+x)/(c-x)/(1-c-x)] = 2(b_1^h - Tb_1^s)x, \quad (6)$$

$$\ln P(\text{O}_2) = \ln \{ (c+x)(c-x)z^2 / [(1-c-x) \times (1-c+x)(1-z)^2] \} + 2[A_2 - TB_2 + (a_1^h - Ta_1^s)(1-2z) - Ta_2^s(1-z)(1-3z) + c(b_1^h - Tb_1^s)]/T. \quad (7)$$

Уравнения (3), (4) отличаются от аналогичных формул в [2, 3] тем, что для удобства использования неявные функции реакции образования закиси меди заменены в них числами, поэтому по сравнению с [2, 3] изменились только значения коэффициентов A_1 и B_1 .

Одна из возможных причин отсутствия хорошей воспроизводимости калориметрических опытов с закаленными образцами заключается в том, что термодинамические состояния этих образцов не определены однозначно. Так, например, из записанных выше выражений следует, что в зависимости от условий проведения калориметрического опыта для фазы 123 могут быть найдены три различающихся, вообще говоря, значения теплоемкости. В случае полностью замороженного состояния величины z и x соответствуют условиям равновесия фазы при ее отжиге и не изменяются в ходе калориметрических измерений. Из уравнения (3) видно, что при этом измеряется теплоемкость C_x , приблизительно равная сумме теплоемкостей веществ в левой части равенства (1). Такие условия, из-за относительной легкости перераспределения атомов кислорода в пределах базовой плоскости, могут реализовываться, по-видимому, только при температурах существенно ниже комнатной. Следующая возможность — наличие внутреннего равновесия фазы при замороженности кислородного обмена ее с внешней средой. Значение x в этом случае отвечает внутреннему равновесию фазы при температуре опыта, а значение z — равновесию при температуре и давлении кислорода над образцом в процессе его отжига. Соответствующая теплоемкость C_z согласно (3) равняется:

$$C_z/R = C_x/R - 2xb_1^h(\partial x/\partial T)_z. \quad (8)$$

C_p , отвечающую полному, как внутреннему, так и внешнему, равновесию фазы:

$$C_p/R = C_z/R + [A_2 + (1-2z)a_1^h + zb_1^h/2] \times (\partial z/\partial T)_{P(\text{O}_2)}. \quad (9)$$

В этом случае фаза является открытой по кислороду, и его содержание меняется с изменением температуры и химического потенциала кислорода во внешней среде.

Пользуясь формулами (3) - (7), нетрудно выразить производные в (8), (9) в явном виде:

$$(\partial x/\partial T)_z =$$

$$= xb_1^h / [T^2(c^2 - c + x^2)/\alpha + T(b_1^h - Tb_1^s)], \quad (10)$$

$$(\partial z/\partial T)_{P(\text{O}_2)} = \{2[B_2 + (1-2z)a_1^s - (1-z)(3z-1)a_2^s + cb_1^s] + \omega\} / \{T\vartheta - 4(a_1^h - Ta_1^s) - 4T(3z-2)a_2^s + b_1^h - Tb_1^s\}, \quad (11)$$

где

$$\alpha = (c^2 - x^2)(1-c+x)(1-c-x), \quad (12)$$

$$\omega = \ln[P(\text{O}_2)\alpha(1-z)^2/z^2/(c^2 - x^2)^2], \quad (13)$$

$$\vartheta = c/(c^2 - x^2) + 2/z/(1-z) + (1-c)(c^2 - x^2)/\alpha. \quad (14)$$

На рис. 2 рассчитанные по этим формулам величины C_z и C_p сравниваются с экспериментальными измерениями [11 - 13]. Как видно, значения теплоемкости образца 123 очень сильно зависят от условий ее измерения, особенно при температурах выше 500 - 600 К. Это подтверждают и от-

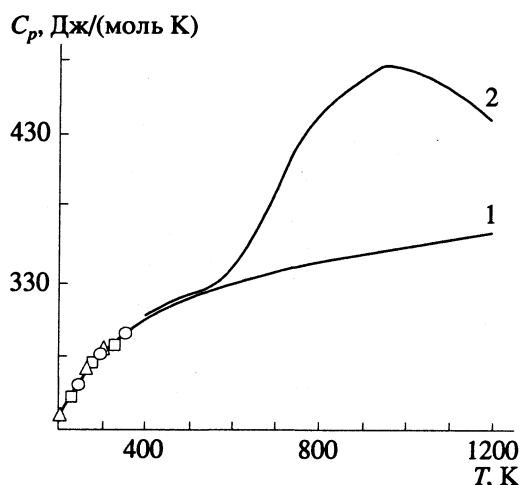


Рис. 2. Теплоемкость $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+z}$ в зависимости от температуры при постоянном составе $z = 0.9$ (кривая 1) и при постоянном парциальном давлении кислорода $P(\text{O}_2) = 1$ атм (кривая 2). Точками обозначены экспериментальные данные [11 - 13]. Кривые рассчитаны по уравнениям (8), (9).

Измерения в условиях контакта образцов 123 с атмосферой позволяют определить теплоемкость C_z при температурах приблизительно 300 - 500 К, а с запаянными в герметичные ампулы образцами — и при более высоких температурах. Наконец, можно измерить теплоемкость

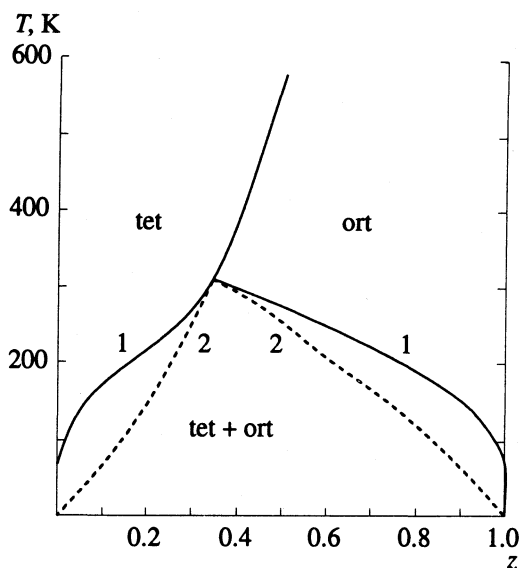


Рис. 3. Кривые бинального (1) и спинодального (2) распада фазы 123 при низких температурах.

дельные имеющиеся измерения при высоких температурах в воздухе [14]. При температурах близких к комнатным и атмосферном давлении кислорода кривые $C_z(T)$ и $C_p(T)$ практически не различимы.

При понижении температуры, как отмечалось ранее [2, 3], модель (2) - (7) приводит к существованию области расслаивания твердого раствора на две фазы, составы которых асимптотически приближаются с понижением температуры к составам граничных фаз с $z = 0$ и $z = 1$. Критическая точка расслаивания совпадает при этом с точкой перехода между тетрагональной и орторомбической структурами. На рис. 3 наряду с кривой расслаивания показано положение кривой спинодального распада фазы. Область, расположенная внутри спинодальной кривой, является, как известно, областью абсолютной неустойчивости фазы, а вне этой области фаза может существовать как термодинамически устойчивая или как метастабильная.

Однако такая картина поведения фазы 123 при низкой температуре является неполной. Имеется, например, возможность упорядочения кислородных атомов в кристаллической решетке 123 при низких температурах, приводящего к образованию сверхструктур с последующим распадом твердого раствора на индивидуальные соединения. Именно такое упорядочение принято счи-

тать причиной появления особенностей на кривой зависимости критической температуры перехода фазы в сверхпроводящее состояние от ее состава [15]. Возможно, что образованием сверхструктур объясняется резкое отклонение отдельных экспериментальных точек на рис. 1 от плавной кривой.

Таким образом, формулы (1) - (7) адекватно описывают имеющиеся в литературе количественные экспериментальные данные о свойствах тетрагональной и орторомбической фаз 123. Они применимы в области температур приблизительно $200 < T < 1400$ К и давлений $10^{-6} < P(\text{O}_2) < 10^3$ атм при любом содержании кислорода. В следующей статье эти выражения используются для расчета равновесий сверхпроводников в системе Y-Ba-Cu-O.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воронин Г.Ф. // Электронная техника. Сер. Материалы. 1984. В. 9(194). С. 23.
2. Voronin G.F., Degterov S.A., Skolis Yu.Ya. Proc. 3rd German-Soviet Bilateral Seminar on High-Temperature Superconductivity. Karlsruhe, October 8 - 12, 1990. P. 562.
3. Voronin G.F., Degterov S.A. // Physica C. 1991. V. 176. P. 387.
4. Degterov S.A., Voronin G.F. // Ibid. 1991. V. 178. P. 213.
5. Voronin G.F. // Pure and Appl. Chem. 1992. V. 64. N. 1. P. 27.
6. Morss L.R., Sonnenberger D.C., Thorn R.J. // Inorg. Chem. 1988. V. 27. N. 12. P. 2106.
7. Matskevich N.I., Titov V.A., Popova T.L., Shaburova V.P. Abstracts Int. Symposium on Calorimetry and Chem. Thermod. Moscow, June 23 - 28, 1991. P. 44.
8. Garson F.H., Raistrick I.D., Ginley D.S., Halloran J.W. // J. Mater. Res. 1991. V. 6. N. 5. P. 885.
9. Zhou Z., Navrotsky A. // Ibid. In press.
10. Idemoto Y., Takahashi J., Fueki K. // Physica C. 1992. V. 194. N. 1/2. P. 177.
11. Гавричев К.С., Горбунов В.Е., Коновалова И.А. и др. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1988. Т. 24. № 2. С. 343.
12. Junod A., Eckert D., Graf T. et al. // Physica C. 1990. V. 168. P. 47.
13. Shaviv R., Westrum E.F., Brown R.J.C. et al. // J. Chem. Phys. 1990. V. 92. N. 11. P. 6794.
14. Шарпата Г.А., Озерова З.П., Коновалова И.А. и др. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1991. Т. 27. № 8. С. 1674.
15. Jorgensen J.D. // Physics Today. 1991, June. P. 34.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СВЕРХПРОВОДНИКОВ В СИСТЕМЕ Y–Ba–Cu–O

П. ФАЗЫ $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{14+w}$ И ИХ РАВНОВЕСИЯ С $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+z}$

© 1993 г. С. А. Дегтярев, Г. Ф. Воронин

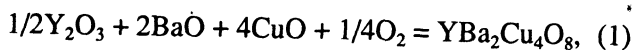
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Поступила в редакцию 30.07.92 г.

Проведены анализ и критическая оценка имеющихся в литературе данных о термодинамических свойствах фаз $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (124) и $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{14+w}$ (247), а также о равновесиях сверхпроводников в системе Y–Ba–Cu–O. Предложены термодинамические модели для описания состава и свойств фаз 124 и 247. По этим формулам совместно с уравнениями для фазы 123 из предыдущей работы рассчитаны равновесия сверхпроводников 123, 124 и 247 в широком интервале давлений кислорода и температур. Результаты расчетов сопоставлены с экспериментальными данными. Показана необходимость использования взаимно согласованных термодинамических свойств веществ при расчетах равновесий.

В предыдущей работе [1] были приведены формулы для вычисления термодинамических свойств фазы 123 в системе Y–Ba–Cu–O. В данной работе получено термодинамическое описание двух других сверхпроводников из той же системы – $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (124) и $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{14+w}$ (247). Предложенные термодинамические свойства фаз 123, 124 и 247 согласованы друг с другом и использованы для расчетов равновесий сверхпроводников.

Фаза $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$. Данную фазу можно рассматривать приближенно как индивидуальное соединение, поскольку наблюдавшиеся вариации стехиометрического индекса при кислороде в ее формуле не превышали 0.05 [2, 3]. Для энтропии образования фазы 124 из оксидов согласно реакции

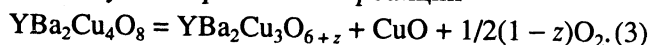


основываясь на измерениях теплоемкости и энтропии этой фазы при температурах 20 - 325 К [2], можно записать

$$\Delta_f S^{\text{ок}}(\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8)/R = -4.602 - 0.265 \ln T. \quad (2)$$

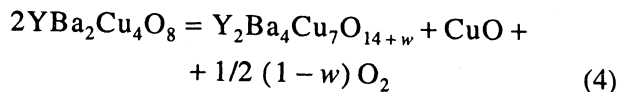
В этом выражении в качестве средней теплоемкости реакции (1) принято значение -2.2 кДж, получающееся при 298 К из данных [2, 4, 5]. В [6] эта же величина для интервала 298 - 977 К оценена по правилу Нейманна–Коппа, т.е. считалась равной нулю. Такая оценка не представляется, однако, надежной, поскольку указанное правило не выполняется для процессов с участием газов, как в случае реакции (1) [7]. Расчеты энтропии фазы 124 по формуле (2) практические совпадают с данными, принятыми ранее в [8, 9].

Для определения энтальпии образования фазы 124 использованы экспериментальные результаты изучения равновесия реакции



Это равновесие детально изучено методом электродвижущих сил [10], а также с помощью статических термогравиметрических измерений процесса диссоциации фазы 124 [11].

Продукты диссоциации фазы 124 непосредственно в ходе термогравиметрических опытов [11] не определялись, и авторы, по-видимому, полагали, что процесс разложения описывался уравнением



(на такую точку зрения авторов указывает обозначение соответствующей кривой на рис. 1 в работе [11]). Однако из приведенных в [11] термограмм однозначно следует, что конечным продуктом диссоциации была фаза 123, а не 247. Если же предположить, что фаза 247 существовала как промежуточный продукт, то на термогравиметрической кривой должна была бы наблюдаться горизонтальная площадка при отношении количества атомов кислорода к суммарному количеству атомов металлов, равному ≈ 7.7 . Отсутствие особенностей на кривых разложения фазы 124 при этих составах образцов указывает, что температуры начала процесса характеризуют в [11] реакцию (3), а не (4) (см. также рис. 1).

Для образования фазы 247 из 124 или 123 при условиях, в которых эта фаза термодинамически устойчива, как показано в ряде работ, в том числе и в [11], требуются особо дисперсные порошки исходных веществ и длительные, многонедельные

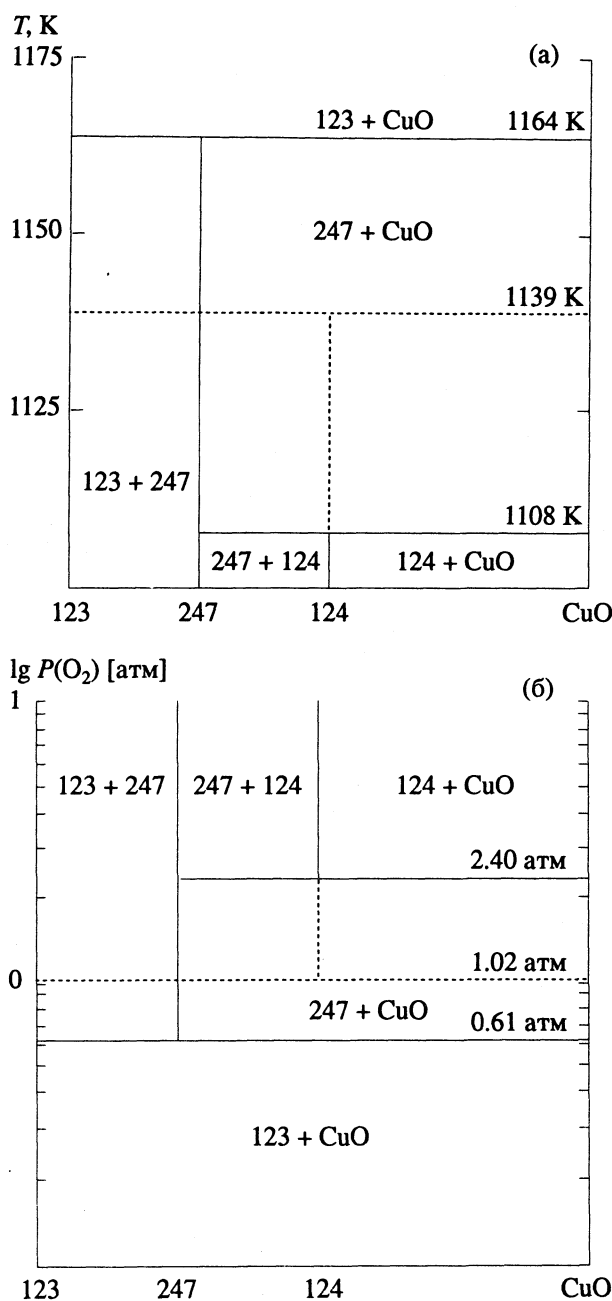


Рис. 1. Сечения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}-\text{CuO}$ ($1/2\text{Cu}_2\text{O}$) фазовой диаграммы $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{BaO}-\text{CuO}$ при $p(\text{O}_2) = 1$ атм (а) и при $T = 1140$ К (б). Пунктиром обозначено метастабильное равновесие при отсутствии фазы 247.

отжига, при динамических же измерениях реализуются обычно метастабильные равновесия (3). Так, при отжиге в течение шести суток смеси оксидов с номинальным катионным составом фазы 247 при давлении кислорода 1 атм и температуре 1123 К вместо ожидаемой фазы 247 наблюдались фазы 123 и 124 [12]. Для образования фазы 247 при том же составе, кислородном давлении и температуре 1138 К в [11] потребовалось 42 дня отжига, причем превращение исходных веществ в фазу 247 было не полным. С другой стороны, и

распад фазы 124 дает обычно при сравнительно быстром нагреве смесь фаз $123 + \text{CuO}$, а не равновесную смесь $247 + \text{CuO}$ [3]. Чтобы получить равновесный фазовый состав, фазу 124 нагревали в кислороде при 1133 К в течение месяца [13].

При значительных отклонениях условий от равновесных и температурах выше ≈ 1000 К, по-видимому, можно наблюдать распад фазы 124 на фазы 247 методами ДСК или ТГ даже при больших скоростях сканирования по температуре. Этот путь диссоциации реализуется именно благодаря большим пересыщениям или недосыщениям, позволяющим преодолеть активационный барьер фазового превращения. Нередко при этом образцы одинакового состава, но синтезированные при высоком и при низком давлении кислорода, имеют существенно разную кинетику фазовых превращений [13, 14]. По этим причинам результаты динамических методов исследования высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) не представляют ценности для получения термодинамических данных.

С учетом сказанного можно считать, что для равновесия (3) в [10] и [11] получены результаты, согласующиеся между собой в пределах экспериментальных погрешностей: в [10] при 870 - 1150 К

$$\lg P(\text{O}_2) [\text{атм}] = 10.85 - 12480/T, \quad (5)$$

и в [11] для интервала 903 - 1130 К

$$\lg P(\text{O}_2) [\text{атм}] = (11.65 \pm 1.47) - (13188 \pm 1470)/T \quad (6)$$

(погрешности для 95%-ной доверительной вероятности рассчитаны нами). Близкие к этим данным величины давлений диссоциации фазы 124 наблюдались в [15]. Параметры реакции (3) (по указанным выше причинам разложение фазы 124 в [15] по уравнению (4) маловероятно) находили в данной работе как координаты пересечения кривых зависимости электропроводности образцов от температуры при постоянном давлении кислорода. Однако показанные на рис. 3 и рис. 4 в работе [15] прямые для электропроводности продуктов диссоциации фазы 124 построены фактически по одной экспериментальной точке, что может быть причиной некоторого занижения найденных температур начала реакции диссоциации по отношению к их равновесным значениям.

При $P(\text{O}_2) = 1$ атм температура равновесия (3) по данным [10] и [11] составляет соответственно 1150 и 1130 К. Пользуясь средней из двух значений величиной, равенством (2) и уравнениями (2) - (7) из предыдущей статьи [1] для фазы 123, мы получили для изменения энергии Гиббса в реакции (1) следующее выражение:

$$\Delta_f G^{\circ x} (\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8) / R = -17156 + 4.338T + 0.265T \ln T. \quad (7)$$

Из формулы (7) следует, что для фазы 124 при 298.15 К величина $\Delta_f H^{\circ x} = -143.3$ кДж/моль. Это

значение можно сравнить с калориметрическими измерениями энтальпии образования фазы 124 в работах [6] и [16], в которых получены величины, равные -155.6 ± 6.7 и -139 ± 25 кДж/моль соответственно. (В работе [16], как и в ссылке [6] из предыдущей статьи [1], в термохимическом цикле использовалось неверное значение энтальпии реакции диссоциации кристаллогидрата хлорнокислой меди, поэтому опубликованная в [16] величина энтальпии увеличена нами на 72.6 кДж/моль. См. также [9].)

Фаза $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{14+w}$. Кристаллическая структура фазы $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15}$ имеет фрагменты как $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, так и $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$. Это чередующиеся одиночные и двойные слои $-\text{CuO}-$ и $-\text{CuO}_2-$, разделенные между собой блоками $\text{YBa}_2\text{Cu}_2\text{O}_6$. В [8, 9] строение одиночного слоя $-\text{CuO}_2-$, отвечающего за растворимость кислорода в фазах 123 и 247, было принято одинаковым и, как следствие, одинаковыми считались парциальные термодинамические функции кислорода в этих двух растворах. В действительности, наличие в фазе 247 вдвоенных слоев $-\text{CuO}-$ приводит к стабилизации орторомбической структуры фазы в целом. В отличие от фазы 123 фаза 247, как и фаза 124, не получена в тетрагональной модификации. Это должно означать, что при любых, даже близких к нулевым, степенях заполнения кислородом базового слоя $-\text{CuO}_w-$ в соединении $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{14+w}$ сохраняется некоторая упорядоченность распределения его атомов и неэквивалентность заполнения вакансий в направлениях кристаллографических осей a и b .

Из данных табл. 1 следует, что стехиометрические индексы z и w в фазах 123 и 247, полученных (точнее отоженных) при одних и тех же температурах и парциальных давлениях кислорода, различаются между собой. Величины w в этой таблице взяты из [13], а соответствующие им значения z рассчитаны по формулам (6) и (7) из работы [1]. В [13] приводятся также не вошедшие в табл. 1 данные для образцов 247, отоженных при более низких температурах, но их составы, по-видимому, существенно неравновесны.

Из табл. 1 следует, что $w > z$. Рассматривая причины этого, надо учесть, что работа [13] (по-видимому, единственная в настоящее время работа, содержащая количественные данные о равновесиях раствора фазы 247 с кислородом) выполнена на образцах, синтезированных при давлениях кислорода 20 атм и температуре 1263 К. Авторы подчеркивают особую устойчивость этих хорошо образованных крупнокристаллических образцов к фазовым превращениям по сравнению с веществами, получающимися при синтезах в условиях атмосферного давления кислорода и более низких температур. Не исключено, что несмотря на многосуточные гомогенизирующие отжиги при условиях, указанных в табл. 1, их длительность была недостаточной, и, как следствие,

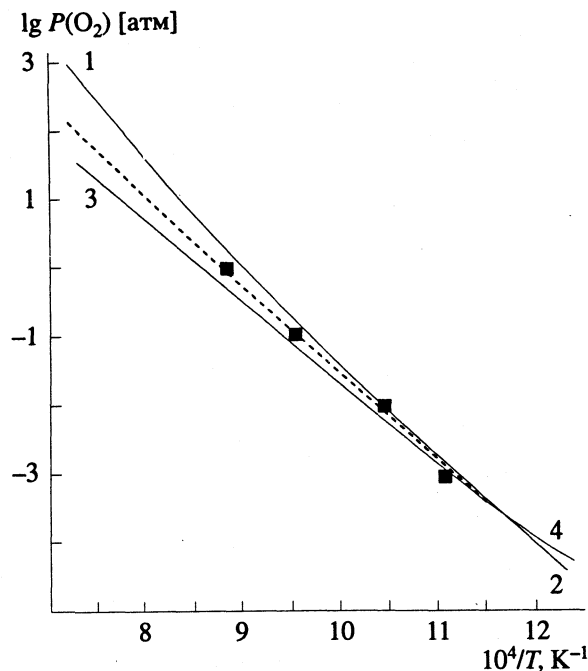


Рис. 2. Условия равновесия реакций (4), (3), (14) и (18). Линии 1, 2, 3 и 4 – расчетные кривые, соответствующие этим реакциям. Точки – экспериментальные данные [11].

образцы 247 содержали больше кислорода, чем при равновесии. (Следует обратить также внимание на то, что применявшийся в [13] метод определения содержания кислорода в препаратах их восстановлением в водороде дает результаты, как правило, завышенные по сравнению с иодометрическим титрованием или гравиметрией. Для фазы 123 это завышение в кислородном индексе z составляет в среднем 0.1 [17].)

В настоящее время нет детальных нейтронографических исследований распределения кислорода в слоях $-\text{CuO}_w-$, поэтому при описании свойств фазы 247 использована модель раствора, удовлетворяющая общим граничным условиям, но не учитывающая особенностей кристаллического строения фазы. Пределы изменения кислородного индекса w приняты следующими: $0 \leq w \leq 1$.

Для определения численных значений параметров модели использованы данные о функции $w(T, p(\text{O}_2))$ из [13] (см. табл. 1), результаты исследования энтропии фазы 247 при 298 К [18] и сведения о температуре равновесия этой фазы с фазой 124 при атмосферном давлении кислорода [19].

Энтропия образца 247 с $w = 1.32$ при 298.15 К найдена равной 83.04 R [18]. Пересчет этой величины в соответствии с принятой моделью для $w = 1$ можно провести, используя оценку энтропийного атомного инкремента кислорода в слож-

Таблица 1. Содержание кислорода в фазах $YBa_2Cu_3O_{6+z}$ и $Y_2Ba_4Cu_7O_{14+w}$ при одинаковых условиях отжига образцов

T, K	$P(O_2), \text{атм}$	z	w^*	w^{**}
1133	95	0.71	0.85	0.85
973	95	0.86	0.94	0.98
1183	1	0.35	0.41	0.48
1133	1	0.41	0.53	0.53
973	1	0.62	0.71	0.79
873	1	0.78	0.82	0.96
973	0.05	0.40	0.43	0.53
873	0.001	0.29	0.39	0.42

* Экспериментальные данные [13] при $T > 773 K$.

** Рассчитано по формуле (13).

ных оксидах, равную $3.2 \text{ Дж г-ат}^{-1} K^{-1}$ (см. ссылку [5] из первой статьи [1]). Тогда

$$S(Y_2Ba_4Cu_7O_{15}, T = 298.15 K)/R = 82.92. \quad (8)$$

Низкотемпературная граница области устойчивости фазы 247 при атмосферном давлении кислорода, соответствующая равновесию (4), находится, согласно [19], при 1113 K. Приблизительно та же температура рекомендуется в работе, выполненной электрохимическим методом с кулонометрическим изменением состава образца [20].

В результате описания перечисленных выше данных методом наименьших квадратов получены следующие соотношения для термодинамических функций фазы 247:

$$\Delta_f G^{\text{ox}}(Y_2Ba_4Cu_7O_{14+w}, T, w) = \Delta_f H^{\text{ox}} - T\Delta_f S^{\text{ox}}, \quad (9)$$

$$\Delta_f H^{\text{ox}}/R = A_1 + A_2 w + w(1-w)(a_1 + a_2 w), \quad (10)$$

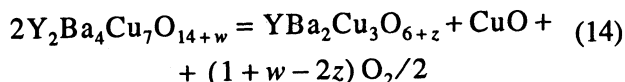
$$\Delta_f S^{\text{ox}}/R = B_1 + B_2 w + w(1-w)(b_1 + b_2 w) + S^{\text{id}}/R, \quad (11)$$

$$S^{\text{id}}/R = -w \ln w - (1-w) \ln(1-w), \quad (12)$$

$$T/2 \ln P(O_2) = T \ln [w/(1-w)] + A_2 - TB_2 + \\ + a_1 - Tb_1 + w \{2[a_2 - a_1 - T(b_2 - b_1)] - \\ - 3w(a_2 - Tb_2)\}, \quad (13)$$

где $A_1 = -22276 K$; $A_2 = -10634.4 K$; $a_1 = 2340.3 K$; $a_2 = 1769.7 K$; $B_1 = -3.1236$; $B_2 = -8.7515$; $b_1 = 4.8136$; $b_2 = -0.048$.

Качество описания функции $w(T, p(O_2))$ с помощью (13) видно из данных, приведенных в табл. 1. Расчеты равновесия реакции



с указанными величинами параметров дают для высокотемпературной границы устойчивости фазы 247 при атмосферном давлении кислорода

величину, равную 1164 K. Авторы работы [20] получили для этого равновесия значительно более высокую температуру ($\sim 1193 K$). Последнее значение совпадает с результатами исследования системы методами ДТА и ТГ в работе [21] (см. рис. 2), тем не менее, оно едва ли соответствует равновесию (14), поскольку с помощью длительных отжигов двухфазной смеси 124 + 247 убедительно показано, что обсуждаемая температура не может превышать 1170 K [11].

Термодинамическая модель фазы, основанная на равенствах (9) - (13), является, конечно, приближенной и в дальнейшем, по мере появления данных о парциальных термодинамических функциях кислорода в фазе 247, она должна быть улучшена. В частности, необходимо учесть возможность существования в рамках этой модели экспериментально наблюдавшихся величин $w > 1$, как и возможность сверхструктурного упорядочения. Точность определения парциальных термодинамических функций твердого раствора кислорода в фазе 247 в настоящее время недостаточна, чтобы надежно рассчитать область его расслаивания при низких температурах, как это было сделано для фазы 123.

Равновесия сверхпроводящих фаз. Условия равновесия реакций (3), (4) и (14), рассчитанные с помощью приведенных выше термодинамических функций сверхпроводников, показаны на рис. 2. Их можно описать приближенно равенствами

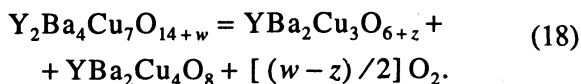
$$\ln(P(O_2), \text{атм}) = 16.943 - 24595/T + 0.004078T, \\ 10^{-6} \leq P(O_2), \text{атм} \leq 10^3, 729 \leq T, K \leq 1516, \quad (15)$$

$$\ln(P(O_2), \text{атм}) = 203.23 - 35947/T - \\ - 28.122 \ln T + 0.02379T, \\ 10^{-4} \leq P(O_2), \text{атм} \leq 10^3, 853 < T, K < 1390, \quad (16)$$

$$\ln(P(O_2), \text{атм}) = 19.756 - 25217/T + 0.00164T, \\ 10^{-4} \leq P(O_2), \text{атм} \leq 10^2, 853 < T, K < 1440 \quad (17)$$

для (3), (4), (14) соответственно. На рис. 3 показано также расположение этих кривых, полученное нами ранее [8, 9], и результаты других работ, в том числе динамические измерения равновесий методами ТГ и ДТА [21]. При давлениях вблизи атмосферного погрешность расчета температуры равновесия (T_r), по-видимому, не превышает 10 - 15 K. Поскольку $T_r = \Delta H/\Delta S$, то для достижения указанной точности расчета температур равновесия при $T_r \approx 1000 K$, например, относительные погрешности величин энтальпии ΔH и энтропии ΔS соответствующей реакции не должны превышать 0.5 - 0.8%. Как правило, эти функции нельзя определить экспериментально с такой высокой точностью. Это показывает, в частности, необходимость и преимущества упомянувшейся в [1] процедуры "оптимизации" термодинамических данных.

Пересечение всех трех кривых на рис. 2 приходится на температуру 853 К и давление кислорода 2×10^{-4} атм. Возможная погрешность определения этой температуры примерно 100 К. При $T > 853$ К равновесие (3) метастабильно и показано пунктиром на рис. 2. Напротив, ниже этой температуры становятся метастабильными равновесия (4) и (14), а кроме равновесия (3) оказывается возможным распад фазы 247 на фазы 123 и 124 по реакции



Кривая для этой реакции рассчитана наименее точно, так как зависимость температуры равновесия от величины $P(\text{O}_2)$ определяется разностью двух близких значений w и z , а величины этой разности примерно соответствуют погрешностям имеющихся экспериментальных данных о кислородной нестехиометрии w фазы 247 (см. табл. 1).

Диаграмму рис. 2 можно рассматривать как одно из сечений объемной фазовой диаграммы температура–давление кислорода–состав. Примеры других сечений такой диаграммы приведены на рис. . Следует обратить внимание, что в данном случае речь идет только о взаимных равновесиях трех сверхпроводников и только в пределах этого множества фаз справедливы выводы о термодинамической устойчивости или неустойчивости той или иной фазы. Учет других возможных фаз системы может изменить эти выводы только в сторону уменьшения области устойчивого существования ВТСП в пространстве термодинамических переменных. Это касается не только составов, расположенных вне квазибинарных сечений $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+z}$ – $\text{CuO}(\text{Cu}_2\text{O}/2)$, но и составов, показанных на рис. 1, поскольку при более низких температурах и высоких окислительных потенциалах, очевидно, должны быть стабильными другие соединения гомологического ряда, к которому принадлежат и фазы 123, 247 и 124. Некоторые из таких новых структур (125, 248, 126 и др.) обнаружены в виде включений в этих фазах [22 – 24].

На практике нередки случаи, когда область существования фазы 247 не соответствует рис. 1 и 2. С одной стороны, как уже отмечалось, эта фаза может не образоваться и тогда в системе наблюдается метастабильное равновесие фаз 123 и 124, обозначенное на рис. 1 и 2 пунктиром, с другой – она может существовать при условиях, далеких от равновесных, особенно если речь идет о низких температурах и давлениях кислорода (наглядные примеры приведены в [13]). Причины этих явлений не термодинамические, и термодинамика не в состоянии предсказать их. Однако на основании термодинамических выводов можно гарантировать отсутствие каких-либо изменений в состоянии интересующих фаз, если известно, что они на-

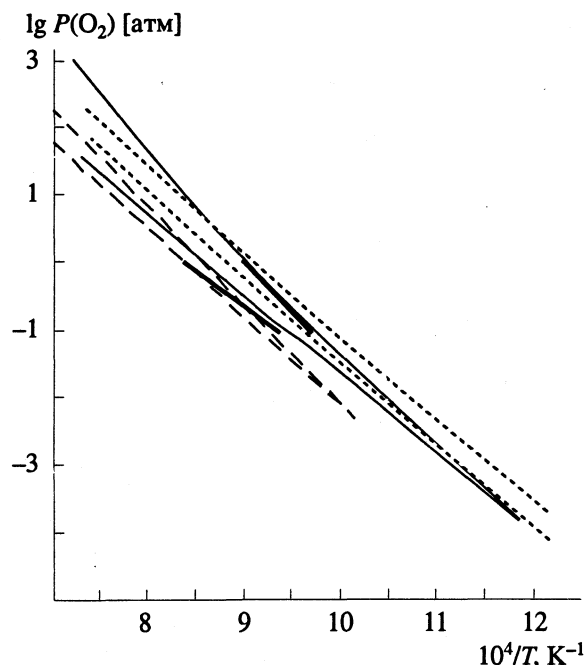


Рис. 3. Сравнение литературных данных по равновесиям реакций (4) и (14). Сплошные тонкие линии – настоящая работа, короткий пунктир – [8, 9], длинный пунктир – [21], жирная линия – [20].

ходятся в условиях устойчивого равновесия. Следует заметить также, что синтез ВТСП по существующим “стандартным” методикам проводится при значениях температуры и давления кислорода, соответствующих условиям стабильности этих веществ на приведенных выше диаграммах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воронин Г.Ф., Дегтярев С.А. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 7.
2. Junod A., Eckert D., Graf T. et al // Physica C, 1990. V. 168. P. 47.
3. O'Bryan H.M., Graebner J.E., Rhodes W.W. et al. // Chem. Mater. 1991. V. 3. P. 309.
4. Chase M.W., Curnutt J.L., Prophet H. et al. // JANAF Thermochemical Tables, 1975 Supplement. J. Phys. Chem. Ref. Data. 1975. V. 4. N. 1. P. 31; Chase M.W., Curnutt J.L., Downey J.R. et al. // JANAF Thermochemical Tables, 1982 Supplement. J. Phys. Chem. Ref. Data. 1982. V. 11. N. 3. P. 772, 774.
5. Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев М.А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочное издание в 4-х т. 3-е изд., перераб. и расширен. Т. 4. М.: Наука, 1982. 560 с.
6. Zhou Z., Navrotsky A. // J. Mater. Res. In press.
7. Кубашевский О., Оллокк К.Б. Металлургическая термохимия. М.: Металлургия, 1982. 392 с.
8. Voronin G.F., Degterov S.A., Skolis Yu. Ya. // Proc. 3rd German-Soviet Bilateral Seminar on High-Temperature Superconductivity, Karlsruhe, October 8 - 12, 1990. P. 562.

9. Voronin G.F., Degterov S.A. // *Physica C*. 1991. V. 176. P. 387.
10. Mathews T., Jacob K.T. // *Appl. Phys. Lett.* 1990. V. 57. N. 5. P. 511.
11. Lindemer T.B., Washburn F.A., MacDougall C.S. et al. // *Physica C*, 1991. V. 178. P. 93.
12. Zhang W., Osamura K. // *Ibid.* 1992. V. 190. P. 396.
13. Genoud J.-Y., Graf T., Triscone G. et al. // *Ibid.* In press.
14. Wada T., Suzuki N., Yamaguchi K. et al. // *J. Mater. Res.* 1991. V. 6. N. 1. P. 18.
15. Hong B.-S., Mason T.O. // *Ibid.* 1991. V. 6. N. 10. P. 2054.
16. Garson F.H., Raistrick I.D., Ginley D.S., Halloran J.W. // *Ibid.* 1991. V. 6. N. 5. P. 885.
17. Karppinen M., Niinisto L. // *Supercond. Sci. Technol.* 1991. V. 4. P. 334.
18. Genoud J.-Y., Graf T., Junod A. et al. // *Physica C*. 1991. V. 177. P. 315.
19. Tallon J.L., Pooke D.M., Buckley R.G. et al. // *Phys. Rev. B*. 1990. V. 41. N. 10. P. 7220.
20. Beyers R., Ahn B.T. // *Ann. Rev. Mater. Sci.* 1991. V. 21. P. 335.
21. Wada T., Suzuki N., Ichinose A. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 1990. V. 57. N. 1. P. 81.
22. Ramesh R., Jin S., Nakahara S., Tiefel T.H. // *Ibid.* 1990. V. 57. N. 14. P. 1458.
23. Krekels T., van Tendeloo G., Amelinckx S. et al. // *Physica C*. 1991. V. 178. P. 383.
24. Senaris-Rodriguez M.A., Chippindale A.M., Várez A. et al. // *Ibid.* 1991. V. 172. N. 5/6. P. 477.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11

СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТРИИОДИДОВ ЭРБИЯ И ЛЮТЕЦИЯ

© 1993 г. М. Ю. Фуркалюк*, В. Я. Леонидов*, В. Ф. Горюшкин**

*Российская академия наук, Институт высоких температур, Москва

**Сибирский металлургический институт, Новокузнецк

Поступила в редакцию 17.09.92 г.

В калориметре растворения с изотермической оболочкой установки ЛКБ-8700 проведены измерения энтальпий реакций $\text{Er}(\text{к})$, $\text{ErI}_3(\text{к})$, $\text{Lu}(\text{к})$, $\text{LuI}_3(\text{к})$, $\text{KI}(\text{к})$, $\text{KCl}(\text{к})$ и $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ с раствором $\text{HCl} \cdot 54.38\text{H}_2\text{O}$. По полученным данным вычислены стандартные энтальпии образования кристаллических трийодидов эрбия и лютеция, которые оказались равными -594.2 ± 1.1 и -589.0 ± 1.0 кДж/моль соответственно.

Данная работа является продолжением проводящихся в Термоцентре РАН исследований энтальпий образования галогенидов лантанидов методом калориметрии растворения в $\text{HCl}(\text{aq})$ [1].

Литературные данные по энтальпиям образования $\text{ErI}_3(\text{к})$ и $\text{LuI}_3(\text{к})$ основаны на результатах калориметрического исследования [2]. Однако они не вполне надежны из-за недостаточной чистоты исходных препаратов и малого числа выполненных измерений. Результаты других работ [3, 4] носят оценочный характер.

В данной работе энтальпии образования $\text{ErI}_3(\text{к})$ и $\text{LuI}_3(\text{к})$ определены на основании калориметрических измерений энтальпий реакций $\text{Er}(\text{к})$, $\text{ErI}_3(\text{к})$, $\text{Lu}(\text{к})$, $\text{LuI}_3(\text{к})$, $\text{KI}(\text{к})$, $\text{KCl}(\text{к})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ с раствором $\text{HCl} \cdot 54.38\text{H}_2\text{O}$.

При проведении работы особое внимание уделялось приготовлению и анализу исходных веществ. В опытах использовали металлические Er (марки "ЭРМ-1") и Lu (марки "ЛЮМ-1") в виде мелких стружек. Согласно анализу, в образце Er содержалось (масс. %): $\text{Fe} < 0.01$, $\text{Cu} < 0.03$, $\text{Ca} < 0.01$, $\text{Ta} < 0.02$; суммарное содержание Dy , Ho , Tm , Yb , Y было < 0.1 . В образце Lu найдено (масс. %): $\text{Fe} < 0.01$, $\text{Cu} < 0.03$, $\text{Ca} < 0.01$, $\text{Ta} < 0.02$; суммарное содержание Er , Tm , $\text{Yb} < 0.1$. Образцы металлов были также проанализированы на содержание кислорода и азота методом вакуумного плавления и на содержание углерода методом сжигания металла в кислороде (табл. 1).

Препараты трийодидов эрбия и лютеция были синтезированы по методу [5], заключающемуся в иодировании металла парами иода в двухсекционном кварцевом реакторе. При получении LuI_3 секцию реактора, содержащую молибденовый тигель с металлическим лютецием, нагревали до 1150 K в течение 6 ч. Затем реактор в течение 12 ч термостатировали при 1200 K , после чего температуру печи повышали до 1400 K , и реактор

выдерживали при этой температуре 6 ч. Температуру секции с иодом поддерживали в течение всего синтеза равной 480 K . Полученную соль переносили в новую ампулу и проводили вакуумную дистилляцию при $T = 1400 \text{ K}$ и $P = 5 \times 10^{-5} \text{ Па}$. Все операции по загрузке ампул проводили в боксе с инертной атмосферой. Полученные препараты ErI_3 и LuI_3 были проанализированы на содержание соответствующего металла методом комплексометрического титрования с трилоном Б и на содержание иода – гравиметрическим методом (весовая форма – AgI). Результаты химического анализа на содержание металлов в иодидах представлены в табл. 2. Методом рентгенофазового анализа установлена однофазность полученных препаратов.

Кроме того, в измерениях использовали следующие реактивы: HCl (марки "ос. ч."); KCl (марки "ос. ч."), дополнительно высушенный до постоянного веса в вакуумном шкафу при $T = 393 \text{ K}$; KI (марки "х. ч."), очищенный трехкратной пере-

Таблица 1. Результаты анализа эрбия и лютеция на содержание углерода, кислорода и азота (масс. %)

Металл	C	O	N
Эрбий	0.034	0.039	0.005
Лютеций	0.012	0.015	0.002

Таблица 2. Результаты химического анализа (масс. %) трийодидов эрбия и лютеция (а – найдено, б – вычислено)

Вещество	а	б	а'	б'
ErI_3	30.50 ± 0.12	30.52	69.5 ± 0.4	69.48
LuI_3	31.5 ± 0.2	31.49	68.5 ± 0.2	68.51

Примечание. Содержание эрбия и лютеция (а, б), содержание иода (а', б').

Таблица 3. Энтальпии (кДж/моль) исследуемых реакций при 298.15 К

$m \times 10^{-4}$	$\Delta_r H^\circ$	$m \times 10^{-4}$	$\Delta_r H^\circ$	$m \times 10^{-4}$	$\Delta_r H^\circ$	$m \times 10^{-4}$	$\Delta_r H^\circ$
реакция (1)				реакция (7)			
1.8569	-677.62	2.2782	-676.67	1.8578	-685.30	2.6318	-685.62
1.9391	-676.67	2.3135	-677.84	1.9059	-685.58	3.0122	-684.42
2.1077	-676.42	2.5196	-676.29	2.2570	-684.57	3.0168	-684.47
2.2502	-677.90			2.4868	-685.14		
реакция (2)				реакция (8)			
6.8420	20.28	7.7157	20.16	7.1521	20.25	10.038	20.17
реакция (4)				9.4237	20.17		
1.9345	-251.89	2.9652	-252.07	реакция (10)			
2.1629	-252.02	3.6226	-252.57	2.7093	-263.28	3.0998	-263.69
2.4518	-252.10	3.7798	-252.53	2.7260	-263.02	3.2528	-263.85
2.8621	-251.73	4.9958	-251.86	2.8182	-263.03	3.2708	-262.89
реакция (5)				реакция (11)			
10.729	18.02	12.073	17.98	8.2111	18.01	14.457	18.01
реакция (6)				11.818	18.04		
558.72	-0.0182	562.06	-0.0184	реакция (12)			
				571.11	-0.186	498.83	-0.0183

кристаллизацией из абсолютированного спирта и высушенный до постоянного веса.

Измерения проводили при 298.15 К в стеклянном реакционном сосуде (100 мл) калориметра растворения с изотермической оболочкой прецизионной калориметрической установки ЛКБ-8700 [6]. Надежность работы калориметра проверяли путем измерения энтальпии растворения стандартного вещества ТНАМ в 0.1 н. растворе HCl. Вещества помещали в стеклянные ампулы, которые затем запаивали на кислородной микрогорелке. Все операции с веществами, включая получение стружек металлических эрбия и лютетия, проводили в атмосфере сухого

азота. Взвешивание выполняли на весах "Mettler M55A" или "ВЛАО-100" с погрешностью <0.02%.

При определении стандартной энтальпии образования $\text{ErI}_3(\text{к})$ в 100 мл 1.0 н. раствора HCl (раствор 1) последовательно разбивали ампулы с $\text{Er}(\text{к})$, $\text{KI}(\text{к})$, $\text{HCl}(\text{р-р } 1)$ в первой серии опытов и ампулы с $\text{ErI}_3(\text{к})$, $\text{KCl}(\text{к})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ – во второй серии. В случае определения $\Delta_r H^\circ(\text{LuI}_3, \text{к}, 298.15 \text{ К})$ в растворе 1 последовательно разбивали ампулы с $\text{Lu}(\text{к})$, $\text{KI}(\text{к})$, $\text{HCl}(\text{р-р } 1)$ (первая серия опытов) и с $\text{LuI}_3(\text{к})$, $\text{KCl}(\text{к})$ и $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ (вторая серия опытов). В табл. 3 приведены навески веществ, взятые для опытов (m , моль), и энтальпии исследуемых реакций ($\Delta_r H^\circ$):

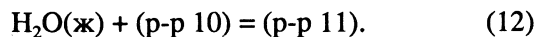
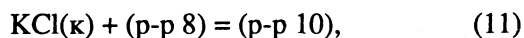
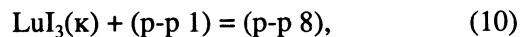
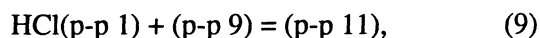
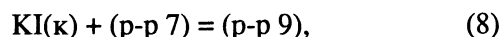
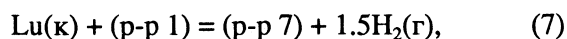
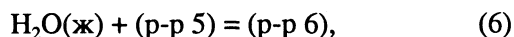
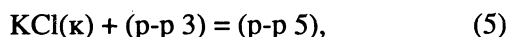
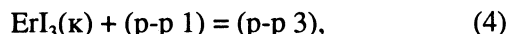
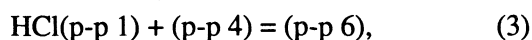
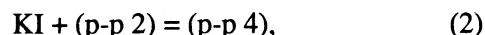
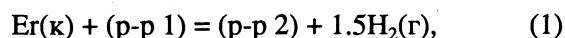


Таблица 4. Средние значения энтальпий (кДж/моль) реакций (1) - (12) (погрешности выражены в виде 95%-го доверительного интервала)

Реакция	$\Delta_r H^\circ$	Реакция	$\Delta_r H^\circ$
(1)	-677.07 ± 0.64	(7)	-685.01 ± 0.48
(2)	$20.21 \pm 0.07^*$	(8)	$20.21 \pm 0.04^*$
(3)	0 ± 0.1	(9)	0 ± 0.1
(4)	-252.10 ± 0.26	(10)	-263.29 ± 0.4
(5)	$18.01 \pm 0.03^*$	(11)	$18.01 \pm 0.03^*$
(6)	$-0.0184 \pm 0.0004^*$	(12)	$-0.0184 \pm 0.0004^*$

* Средние значения энтальпий реакций были получены путем совместной обработки данных по $\Delta_r H^\circ$ реакций (2) и (8), (5) и (11), (6) и (12) соответственно.

Средние значения величин $\Delta_r H^\circ$ для реакций (1) - (12) приведены в табл. 4.

Вещества, указанные в уравнениях реакций первыми, содержались в ампулах. Растворы 4 и 5, а также 9 и 10 отличались по содержанию HCl(aq) . В связи с этим для определения соответствующей поправки (δ_1) были проведены измерения энтальпий реакций (3), (6), (9) и (10). Величина поправки вычислялась по уравнению $\delta_1 = \Delta_f H^\circ(3) - n\Delta_f H^\circ(6)$ (или $\delta_1 = \Delta_f H^\circ(9) - n\Delta_f H^\circ(10)$), где n – количество молей H_2O , приходящееся на 1 моль HCl в растворе 1. Навески веществ были подобраны таким образом, чтобы конечные растворы в обеих сериях практически не различались. Это позволило получить замкнутые термохимические циклы. Поскольку реакции Er(к) и Lu(к) с раствором 1 сопровождались выделением газообразного водорода, то через раствор 1 непосредственно перед проведением измерений в течение 15 мин барботировался водород.

В результате измерений энтальпий реакций (1) и (7) были внесены поправки $\delta_2 = -1881 \pm 2$ Дж/моль на испарение раствора 1 в объем выделяющегося в реакциях водорода, а также поправки δ_3 и δ_4 на содержание примесей в образцах металлов. При вычислении поправок на примеси предполагалось, что металлеские примеси в образцах присутствуют в свободном состоянии, а N, O и C – в виде высших соединений с соответствующим металлом. Учитывалось, что ряд примесей (Cu, Ta) в условиях опытов являлись инертными. Для опытов с эрбием $\delta_3 = -2.8 \pm 0.5$ кДж/моль; для опытов с лутецием $\delta_4 = -0.8 \pm 0.2$ кДж/моль.

При определении стандартной энтальпии образования $\text{ErI}_3(\text{к})$ тепловой эффект суммарной реакции

$\text{Er(к)} + 3\text{KI(к)} + 3\text{HCl(р-р, 54.38H}_2\text{O)} = \text{ErI}_3(\text{к}) + 3\text{KCl(к)} + 1.5\text{H}_2(\text{г})$, составляет: $\Delta_f H^\circ = \Delta_f H^\circ(1) + \delta_2 + \delta_3 + 3\Delta_f H^\circ(4) - 3\Delta_f H^\circ(5) + 3\delta_1 = (-677.07 \pm 0.64) - (1.881 \pm 0.002) - (2.8 \pm 0.5) + 3(20.21 \pm 0.07) - (-252.10 \pm 0.26) - 3(18.01 \pm 0.03) + 3[(0 \pm 0.1) - 54.38(-18.4 \pm 0.4) \times 10^{-3}] = -420.06 \pm 0.96$ кДж/моль.

При вычислении стандартной энтальпии образования $\text{LuI}_3(\text{к})$ тепловой эффект суммарной реакции

$\text{Lu(к)} + 3\text{KI(к)} + 3\text{HCl(р-р, 54.38H}_2\text{O)} = \text{LuI}_3(\text{к}) + 3\text{KCl(к)} + 1.5\text{H}_2(\text{г})$ равняется: $\Delta_f H^\circ = \Delta_f H^\circ(7) + \delta_2 + \delta_4 + 3\Delta_f H^\circ(8) - \Delta_f H^\circ(10) - 3\Delta_f H^\circ(11) + 3\delta_1 = -414.85 \pm 0.81$ кДж/моль.

С использованием известных из литературы прецизионных значений энтальпий растворения

KCl(к) и KI(к) до бесконечно разбавленных водных растворов [7], энтальпий образования ионов $\text{Cl}^-(\text{aq})$ и $\text{I}^-(\text{aq})$ в стандартном состоянии [8] и величины $\Delta_f H^\circ(\text{HCl, р-р, 54.38H}_2\text{O})$ [9], по закону Гесса были рассчитаны стандартные энтальпии образования кристаллических трийодидов эрбия и лутеция:

$\Delta_f H^\circ(\text{ErI}_{3,\text{к}}, 298.15 \text{ K}) = \Delta_f H^\circ + 3\Delta_f H^\circ(\text{HCl, р-р, 54.38H}_2\text{O}) - 3\Delta_{\text{sol}} H^\circ(\text{KI, к} \rightarrow \infty\text{H}_2\text{O, 298.15 K}) + 3\Delta_f H^\circ(\text{I}^-, \text{р-р, } \infty\text{H}_2\text{O, 298.15 K}) + 3\Delta_{\text{sol}} H^\circ(\text{KCl, к} \rightarrow \infty\text{H}_2\text{O, 298.15 K}) - 3\Delta_f H^\circ(\text{Cl}^-, \text{р-р, } \infty\text{H}_2\text{O, 298.15 K}) = (-420.06 \pm 0.96) + 3(-165.37 \pm 0.11) - 3(20.23 \pm 0.10) + 3(-56.78 \pm 0.05) + 3(17.241 \pm 0.018) - 3(-167.08 \pm 0.10) = -594.2 \pm 1.1$ кДж/моль;
 $\Delta_f H^\circ(\text{LuI}_{3,\text{к}}, 298.15 \text{ K}) = \Delta_f H^\circ + 3\Delta_f H^\circ(\text{HCl, р-р, 54.38H}_2\text{O}) - 3\Delta_{\text{sol}} H^\circ(\text{KI, к, 298.15 K}) + 3\Delta_f H^\circ(\text{I}^-, \text{р-р, } \infty\text{H}_2\text{O}) + 3\Delta_{\text{sol}} H^\circ(\text{KCl, к} \rightarrow \infty\text{H}_2\text{O, 298.15 K}) - 3\Delta_f H^\circ(\text{Cl}^-, \text{р-р, } \infty\text{H}_2\text{O, 298.15 K}) = -589.0 \pm 1.0$ кДж/моль.

Авторы выражают благодарность М.Е. Ефимову за ценные советы и обсуждение результатов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фуркалюк М.Ю., Ефимов М.Е., Горюшкин В.Ф. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 4. С. 1108.
2. Hohman E., Bommer H. // Z. Anorg. und Allgem. Chemie. 1941. В. 248. S. 383.
3. Лищенко Л.Г., Назарова Т.С., Поляков Ю.И., Розен А.А. // Журн. неорган. химии. 1973. Т. 18. № 4. С. 921.
4. Hirayama C., Castle P.M. // J. Phys. Chem. 1973. V. 77. N. 28. P. 3110.
5. Druding L.F., Corbett J.D. // J. Amer. Chem. Soc. 1961. V. 83. P. 2462.
6. Медведев В.А., Ефимов М.Е. // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. № 5. С. 1324.
7. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справ. / Под ред. В.П. Глушко, Л.В. Гурвича и др. М.: Наука, 1982. Т. IV. Кн. 1. С. 392, 399.
8. CODATA Key Values for Thermodynamics / Ed. by J.D. Cox, D.D. Wagman, V.A. Medvedev. N.Y.; Washington; L.: Hemisphere Publishing Co., 1989. P. 21.
9. Parker V.B. Thermal Properties of Aqueous Uni-Univalent Electrolytes. U.S. National Bureau of Standards. Washington, D.C. 1965.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 66.092.4:661.729:661.87

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ И МЕХАНИЗМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГИДРОПЕРОКСИДА КУМОЛА СО СВЕРХОСНОВАНИЕМ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД-ЩЕЛОЧЬ

© 1993 г. А. С. Лявинец, А. Ф. Чобан, К. А. Червинский

Черновицкий государственный университет

Поступила в редакцию 08.01.92 г.

Изучена кинетика и состав продуктов взаимодействия гидропероксида кумола с диметилсульфоксидом в присутствии щелочи. Определены кинетические порядки по реагентам, рассчитаны соответствующие константы скорости. Предложен механизм данного процесса.

В настоящее время значительно возрос интерес к сверхосновным средам, позволяющим осуществлять новые реакции, а также оптимизировать уже известные процессы. Характерной особенностью сверхоснований является их способность комплексно связывать катион при очень слабой сольватации аниона, что приводит к значительному повышению основности системы и способствует реакциям, протекающим через образование промежуточных карбанионов. Наиболее доступными и часто используемыми сверхоснованиями являются системы диметилсульфоксид (ДМСО)–щелочь и гексаметилфосфортриамид (ГМФА)–щелочь.

Систематические исследования явлений сверхосновности, его применение в органическом синтезе осуществляется в основном на примере химии ацетилена и его гомологов [1, 2]. Представляет интерес расширить сферу использования сверхоснований, применить их для других реакций, в частности, для реакций органических гидропероксидов. Гидропероксиды, обладая довольно широким диапазоном химических свойств, способны взаимодействовать как с нуклеофильными, так и электрофильными реагентами [3]. Однако вследствие неустойчивости этих соединений исследованию реакций гидропероксидов с различными реагентами должно предшествовать изучение характера их превращений под действием самих сверхоснований. Тем более, что в литературе имеются сведения о взаимодействии гидропероксидов с сульфоксидами с образованием сульфонов [4].

В данной работе было изучено взаимодействие гидропероксида кумола (ГПК) со сверхоснованием ДМСО–щелочь. Использовали щелочи КОН, NaOH и *трет*-бутилат натрия (*t*-BuONa). Опыты проводили в термостатируемой ячейке при 293 К. В ячейку вносили навеску щелочи, тщательно измельченной в ступке, 15 мл ДМСО, термостатиру-

вали 30 мин, а затем добавляли необходимый объем гидропероксида кумола. Момент добавления ГПК принимали за начало реакции. Контроль за ходом процесса осуществляли иодометрически. Состав образующихся продуктов анализировали хроматографическим методом. Измерение электропроводности осуществляли с помощью моста Р 577 и нуль-индикатора Ф 582.

В отсутствие щелочи диметилсульфоксид с ГПК не реагирует. В присутствии КОН образуется диметилсульфон и диметилфенилкарбинол. Добавка ингибитора (α -нафтола) не влияет на кинетику расходования ГПК в этих условиях. Кроме того, изучаемая система не вызывает полимеризации стирола, т.е. данная реакция протекает в отсутствие радикалов (по ионному или молекулярному механизму).

Характерной особенностью кинетических кривых расходования ГПК в исследуемой системе ДМСО–КОН является наличие начального медленного периода развития процесса, который по мере увеличения концентрации щелочи уменьшается, а затем исчезает вовсе (рис. 1).

Анализируя данные рис. 1, необходимо учесть следующие обстоятельства. Исследуемый процесс происходит в две стадии: образование соли гидропероксида ROOK и взаимодействие этой соли с ДМСО. Поскольку гидропероксид полностью восстанавливается до диметилфенилкарбинола и при условии $[KOH] < [ГПК]$, то, по-видимому, исходная соль может получаться и в результате взаимодействия образующегося алкоголята калия с ГПК. Первая стадия этого процесса обратима



Вторая – необратима



Количественное сопоставление расхода ГПК и образования сульфона показало, что щелоч-

ным разложением гидропероксида можно пренебречь.

Кинетические кривые на рис. 1 обозначают изменение суммарных концентраций исходного (ROOH) и промежуточного (ROOK) продуктов. Поэтому там, где равновесие первой реакции полностью сдвинуто вправо из-за большого избытка одного из компонентов (равновесие, очевидно, достигается очень быстро), кривые имеют вид кривых простых реакций – они отображают расходование соли гидропероксида (кривые 1, 7).

В промежуточных случаях обратимая реакция в каждой точке регулирует концентрацию соли и таким образом становится лимитирующей. Кинетические кривые расходования гидропероксида, а также накопления и расходования соли ГПК накладываются друг на друга и это создает видимость кинетических кривых автоускоренного процесса (кривые 2 – 6).

Изучение рис. 1 позволяет выбрать критерий, которым следует пользоваться при определении влияния различных факторов на кинетику процесса. В качестве такого критерия мы выбрали максимальную скорость расходования активного кислорода ($W_{\max}$), которую определяли путем графического дифференцирования экспериментальной кинетической кривой в точке перегиба. Эта скорость ближе всего к скорости окисления ДМСО, поскольку концентрация соли ГПК в этой точке максимальна.

Зависимость скорости окисления ДМСО от концентрации КОН имеет характер кривой насыщения (рис. 2, кривая 1). Линейная зависимость скорости окисления ДМСО от концентрации щелочи в интервале концентраций последней $0 < [\text{KOH}] < 0.3$ моль/л свидетельствует о первом порядке реакции по КОН. Величина эффективной константы скорости составляет $k' = 3.8 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

Зависимость максимальной скорости от концентрации гидропероксида кумола характеризуется четко выраженным максимумом (рис. 3), который наблюдается при соотношении концентраций реагентов $[\text{KOH}] : [\text{ГПК}] = 1 : 3$. До максимума зависимость скорости окисления от концентрации гидропероксида линейна, т.е. порядок реакции по ГПК тоже первый. Из тангенса угла наклона начального участка полученной зависимости рассчитана величина эффективной константы скорости реакции $k'' = 2.0 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Уменьшение количества добавленной щелочи не изменяет характера данной зависимости.

Из рис. 3 следует, что в точках максимума скорость процесса увеличивается прямо пропорционально увеличению концентрации щелочи, что согласуется с ранее сделанным выводом о первом порядке реакции по КОН. В то же время начальные участки кривых совпадают, несмотря на изменение концентрации гидроксида калия в два раза. Видимо, наблюдаемый первый порядок по

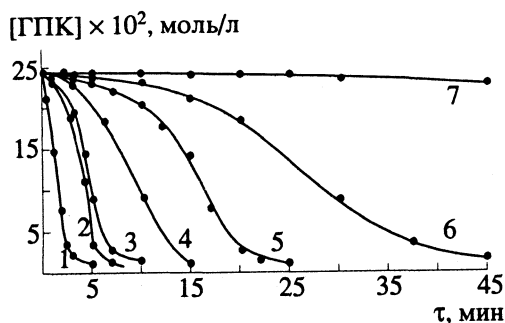


Рис. 1. Кинетические кривые расходования ГПК в системе ДМСО-КОН при 293 К, $[\text{ГПК}]_0 = 0.25$ моль/л и $[\text{KOH}]$: 1 – 0.48; 2 – 0.32; 3 – 0.24; 4 – 0.12; 5 – 0.09; 6 – 0.06; 7 – 0.03 моль/л.

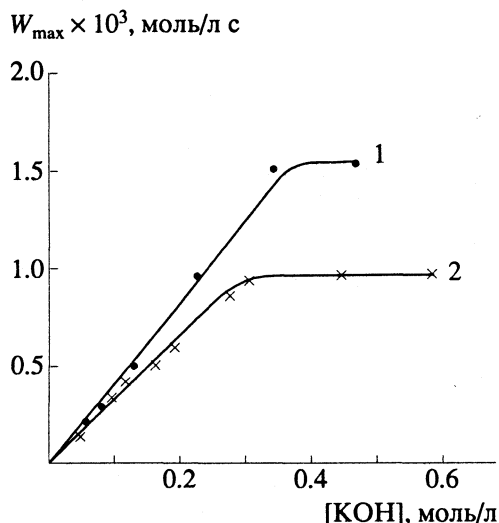


Рис. 2. Зависимости скорости окисления ДМСО гидропероксидом кумола от концентрации щелочи при $[\text{ГПК}]_0 = 0.25$ моль/л и 293 К: 1 – без предварительного образования соли ROOK; 2 – с предварительным образованием соли ROOK.

гидропероксиду и гидроксиду калия связан с первым порядком изучаемой реакции по калиевой соли ГПК, что может служить кинетическим подтверждением ее предварительного образования.

Для доказательства предварительного образования соли ГПК в реакции щелочного окисления диметилсульфоксида была проведена серия экспериментов с предварительным получением водного раствора калиевой соли кумилгидропероксида с последующим изучением ее взаимодействия с ДМСО. Опыты проводили следующим образом. Вначале получали соль взаимодействием концентрированного водного раствора КОН с соответствующим количеством ROOH. Затем к раствору соли приливали необходимый объем ДМСО и изучали кинетику расходования активного кислорода. Предварительно было установлено, что присутствие в реакционной смеси воды в количестве до 15 об. % существенно не влияет

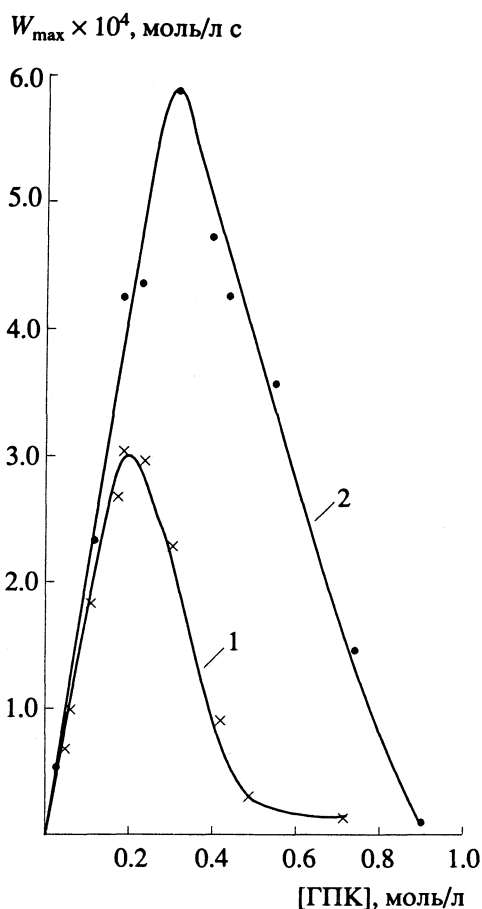


Рис. 3. Зависимости скорости окисления ДМСО от концентрации ГПК при 293 К и $[KOH]$: 1 – 0.06, 2 – 0.12 моль/л.

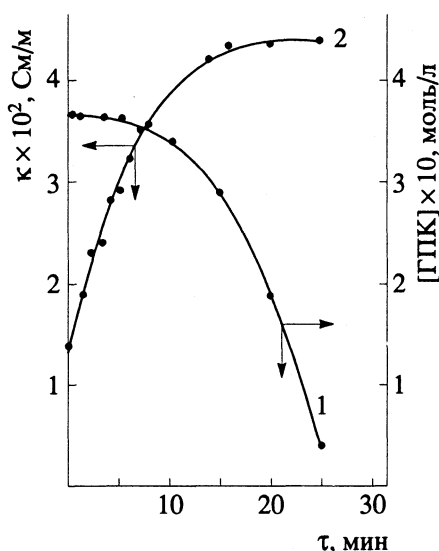


Рис. 4. Кинетические кривые расходования ГПК (1) и изменения электропроводности (2) в системе ГПК–ДМСО–КОН при 293 К, $[GPK]_0 = 0.37$ моль/л, $[KOH] = 0.12$ моль/л.

на кинетику исследуемого процесса. Дальнейшее увеличение содержания воды тормозит реакцию.

Установлено, что в этом случае начальный медленный период развития процесса на кинетических кривых расходования калиевой соли ГПК полностью отсутствует. Процесс идет как простая реакция первого порядка. Возможный гидролиз соли кинетически не обнаружен.

Зависимость скорости расходования активно-го кислорода в водном ДМСО от концентрации щелочи, т.е. от концентрации образованной соли ГПК, также имеет характер кривой насыщения (рис. 2, кривая 2). Рассчитанная из данной зависимости эффективная константа скорости реакции равна $k''' = 2.85 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

Таким образом, полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что реакции окисления диметилсульфоксида гидропероксидом кумола в щелочной среде предшествует образование соли ГПК. Наблюдаемый первый порядок реакции и по гидропероксиду, и по КОН обусловлен первым порядком процесса по калиевой соли гидропероксида.

Для определения порядка реакции по ДМСО была изучена зависимость скорости процесса от его концентрации. В качестве инертного растворителя применялся диметилформамид (ДМФА). Использование ДМФА обусловлено следующими соображениями. Во-первых, диметилформамид относится к диполярным апротонным растворителям, близким по полярности к ДМСО; во-вторых, даже при повышенных температурах щелочной раствор ДМФА не вызывает разложение гидропероксида кумола. Установлено, что в интервале концентраций ДМСО от 0.1 до 1.0 моль/л скорость реакции прямо пропорциональна квадрату концентрации диметилсульфоксида.

Таким образом, взаимодействие кумилгидропероксида с диметилсульфоксидом в присутствии гидроксида калия протекает по реакции третьего порядка и описывается кинетическим уравнением вида:

$$W = k[ROOH][(CH_3)_2SO]^2.$$

Изучение кинетики изменения электропроводности в системе гидропероксид–сверхоснование показало, что при введении в систему ДМСО–КОН (NaOH) гидропероксида кумила электропроводность системы резко увеличивается, а затем практически не меняется (рис. 4). Период резкого увеличения электропроводности совпадает с периодом медленной убыли активного кислорода в системе. Известно, что увеличение электропроводности может быть обусловлено двумя причинами: либо увеличением концентрации ионов в растворе, либо изменением их подвижности. В данном случае повышение электропроводности обусловлено увеличением концентрации ионов за счет образования соли ГПК, которая лучше растворяется в ДМСО и лучше иони-

зируется. Таким образом, измерения электропроводности системы ДМСО–щелочь–ГПК подтверждает предварительное образование соли гидропероксида, а также ионный характер протекающих в ней процессов.

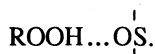
Далее нами было изучено взаимодействие ГПК с ДМСО в присутствии NaOH. Результаты представлены на рис. 5. Как видно из рис. 5, зависимость скорости реакции от концентрации гидропероксида имеет предельный характер. При $[ROOH] > 0.3$ моль/л скорость процесса не зависит от концентрации ГПК. Начальный участок полученной зависимости в координатах $W - [ROOH]^2$ трансформируется в прямую (рис. 5), т.е., следовательно, в присутствии NaOH расходование гидропероксида протекает по реакции второго порядка. Величина эффективной константы скорости равна 1.49×10^{-2} л/моль с.

При использовании в данной системе в качестве основания *t*-BuONa характер зависимости скорости реакции от концентрации гидропероксида не изменяется по сравнению с гидроксидом натрия (рис. 5). И в этом случае расходование гидропероксида протекает по реакции второго порядка с эффективной константой скорости, равной 2.52×10^{-2} л/моль с.

Если проанализировать влияние концентрации реагентов (щелочи или гидропероксида) на скорость расходования активного кислорода, то можно заключить, что наращивание одного из этих компонентов, при неизменной концентрации второго вызовет сначала рост скорости, а затем запределивание этого роста, так как произойдет полный сдвиг равновесия реакции (1) вправо. Опытами это заключение подтверждается (рис. 2, 5), но не всегда. В частности, в реакции с участием едкого калия зависимость от концентрации ГПК проходит через максимум (рис. 3). Имеются и другие трудно объяснимые закономерности: порядок реакции по активному кислороду с KOH первый, с NaOH – второй, порядок по ДМСО также второй.

Чтобы искать объяснение полученным закономерностям, необходимо сначала представить характер главных сольватационных процессов в реакционной смеси и выдвинуть гипотезу о механизме взаимодействия ионов ROO^- с ДМСО.

В растворе ДМСО гидропероксид кумола в основном существует в виде сольвата



Щелочь в ДМСО растворяется очень плохо, так как ее растворение сопряжено с диссоциацией на ионы, а ДМСО сольватирует только катион, сольватация аниона слишком слаба для перехода в раствор. Картина меняется с добавлением гидропероксида. Образуется соль, которая переводит щелочной металл в раствор, при этом анион

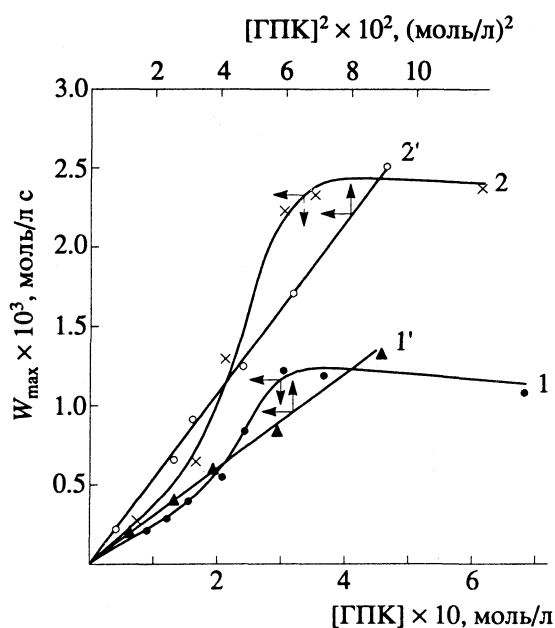
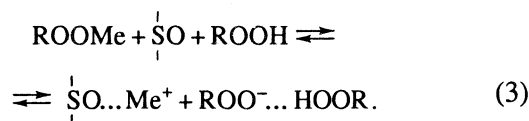


Рис. 5. Зависимости скорости окисления ДМСО от концентрации гидропероксида и $[ГПК]^2$ в присутствии NaOH (1, 1') и *t*-BuONa (2, 2') при 293 К, $[NaOH] = [t-BuONa] = 0.12$ моль/л.

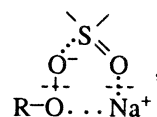
соли сольватируется гидропероксидом или реакционной водой



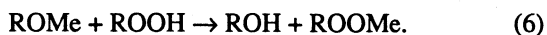
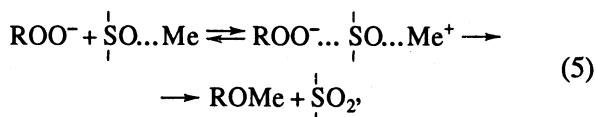
Образование ионов как условие окисления ДМСО подтверждено сопоставлением кинетики расходования активного кислорода и роста электропроводности системы ДМСО–щелочь–гидропероксид (рис. 4). Из рисунка следует, что максимальная скорость реакции достигается при максимальной электропроводности. Очевидно, причиной увеличения электропроводности является увеличение концентрации ионов в растворе.

О том, что окислителем ДМСО является ион ROO^- , по-видимому, нет сомнений, однако механизм этого процесса можно трактовать по-разному. Опираясь на литературные и наши экспериментальные данные, мы предлагаем следующую схему.

Известно, что в сульфоксидах кислород является отрицательным полюсом связи $S^{\delta+} = O^{\delta-}$, поэтому можно представить образование следующего переходного состояния:

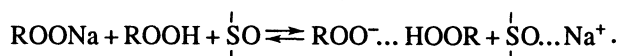


через которое образуются $>\text{SO}_2$ и RONa или ROK (сульфон и алкоголят). Это можно изобразить такой последовательностью реакций



Исходя из изложенного, попытаемся дать объяснение обнаруженным нами закономерностям. В основу объяснения положим предположение о том, что растворение едкого натра идет значительно труднее и медленнее, чем растворение едкого калия. Это вполне обосновано более прочными связями в соединениях натрия, вызванными меньшим радиусом иона. Известно, например, что теплоты сольватации галогенидов натрия всегда выше, чем калия [5].

Разные порядки реакции по ГПК объясняются тем, что в случае реакции с едким натрием лимитирующей стадией является наиболее медленная стадия растворения – сольватация образующейся на поверхности кристалла соли



Эта реакция имеет второй порядок по активному кислороду.

В случае KOH лимитирует скорость реакции, по-видимому, окисление DMCO (реакция (5)).

Порядок ее может искажаться обратимыми процессами, но согласно реакциям (4) и (5) он близок к первому. Подтверждением лимитирующего характера именно этой стадии является также то, что она может замедляться избытком гидропероксида. С одной стороны, рост концентрации гидропероксида кумола увеличивает концентрацию ROO^- и, следовательно, скорость окисления, с другой – он смещает равновесие реакции (4) влево и после достижения некоторого избытка ГПК над KOH ведет к уменьшению концентрации ROO^- , т.е. к снижению скорости окисления. Это отражено на рис. 3.

Наблюдаемые отличия при использовании в качестве основания $t\text{-BuONa}$ по сравнению с NaOH имеют количественный характер. Это обусловлено, по-видимому, значительно лучшей растворимостью *трет*-бутилата в DMCO , а также отсутствием реакционной воды, которая сольватируя ROO^- , замедляет процесс. Спирт как сольватирующее средство, очевидно, недостаточно активен.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Трофимов Б.А. // Успехи химии. 1981. Т. 50. № 2. С. 248.
2. Трофимов Б.А. // Журн. орг. химии. 1986. Т. 22. № 9. С. 1991.
3. Рахимов А.И. Химия и технология органических перекисных соединений. М.: Химия, 1979. С. 30.
4. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965. С. 291.
5. Энтелис С.Г., Тигер Р.П. Кинетика реакций в жидкой фазе. М.: Химия, 1973. С. 90.

УДК 541.128

ТИТАНОТЕРМИЧЕСКОЕ КОНТАКТНОЕ
ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКСИДОВ НА ЖЕЛЕЗЕ И СТАЛИ

© 1993 г. Л. С. Киреев, В. П. Холодов, В. Н. Чиканов, В. В. Пешков

Воронежский политехнический институт

Поступила в редакцию 29.05.92 г.

Исследовано металлотермическое восстановление оксидных слоев на армко-железе и стали X18H10T технически чистым титаном BT1-0, неокисленным и предварительно окисленным на воздухе при различных температурах. Показано, что восстановление оксидных пленок неокисленным титаном на железе идет несколько быстрее, чем на стали. Получено уравнение, описывающее процесс контактного восстановления оксидных пленок. Экспериментально определены значения энергии активации процесса (222.0 и 219.0 кДж/моль для армко-железа и стали соответственно), сопоставимые со значениями эффективной энергии активации диффузии кислорода в титане. На этом основании сделан вывод, что лимитирующей стадией процесса является растворение оксидной пленки на титане. Для процессов восстановления оксидных пленок предварительно окисленным титаном установлен так называемый "инкубационный" период, длительность которого определяется временем, необходимым для растворения собственной оксидной пленки на титане, при этом в уравнении, описывающем процесс, необходим учет собственной толщины оксидной пленки на титане.

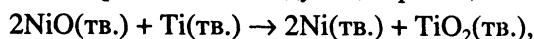
Развитие технологических процессов, связанных с нагревом металлических заготовок до температур ниже температуры их плавления (порошковая металлургия, химико-термическая обработка, диффузионная сварка в вакууме и т.п.) вызывает дополнительный интерес к термодинамике, кинетике и механизму прямого восстановления металлов из оксидов, находящихся в твердой фазе. В этих процессах восстановление поверхностных оксидных слоев на металлах может оказывать существенное влияние на их реакционную способность и каталитическую активность, облегчать и ускорять спекание порошков, свариваемость поликристаллических заготовок, схватывание заготовок с технологической оснасткой и т.д.

В настоящей работе исследовали металлотермическое восстановление оксидных слоев $Me-O$, где $Me-Fe, Cr, Ni$, на армко-железе и стали X18H10T технически чистым титаном BT1-0, что представляет практический интерес для оценки взаимодействия как свариваемых поверхностей при диффузионной сварке стали с титаном, так и стальной оснастки с титановыми изделиями в процессе их термомеханической обработки. При этом ставилась задача выявить возможности и закономерности контактного взаимодействия твердофазных реагентов и некоторые детали его механизма.

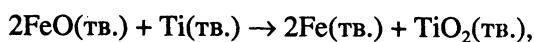
Эксперименты проводились на образцах диаметром 16 мм и толщиной 2 мм, поверхности которых шлифовались, полировались и обезжиривались. Железные и стальные образцы предварительно окислялись на воздухе при 300 и 700°C со-

ответственно до появления на них оксидных пленок синего цвета (спектр первого порядка). При этом толщина пленок по данным эллипсометрических измерений составила 70 нм для железа и 62 нм для стали. Точность измерений составила ± 2 нм. Полученные таким образом образцы помещались в вакуумную камеру в контакте с титаном и сжимались осевым давлением 5 кН. Затем образцы отжигались при различных температурах и давлении 2×10^{-2} Па. По результатам эллипсометрических измерений до и после отжига определялось утончение (Δu) оксидных пленок на железе и стали.

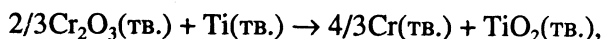
Термодинамический расчет показывает возможность протекания следующих реакций:



$$\Delta G_{298}^{\circ} = -466.5 \text{ кДж/моль},$$



$$\Delta G_{298}^{\circ} = -400.0 \text{ кДж/моль},$$



$$\Delta G_{298}^{\circ} = -183.1 \text{ кДж/моль},$$

что предопределяет возможность восстановления титаном оксидных слоев как на железе, так и на высоколегированной стали, содержащей хром и никель.

Экспериментальные данные показывают, что в результате контактного взаимодействия титана с армко-железом и сталью на них происходит уменьшение толщины оксидных пленок, сопровождающееся соответствующим изменением ин-

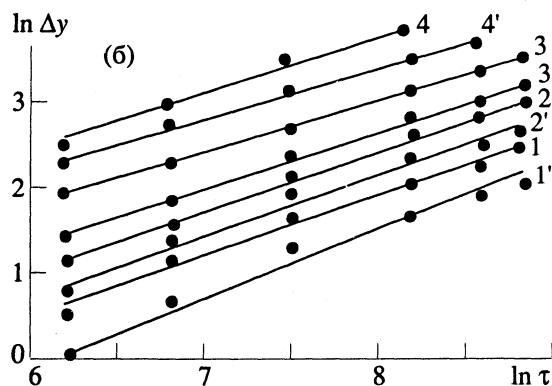
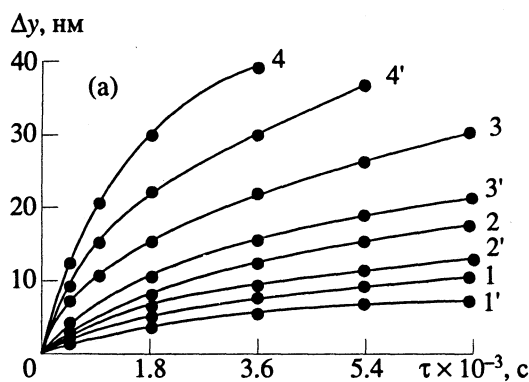


Рис. 1. Кинетика утончения оксидных пленок на армко-железе (1 - 4) и аустенитной стали X18H10T (1' - 4') при контактом восстановлении неокисленным титаном и различных температурах: 1, 1' - 475; 2, 2' - 500; 3, 3' - 525; 4, 4' - 550 °C; (а) - в координатах $\Delta y - \tau$; (б) - в логарифмических координатах.

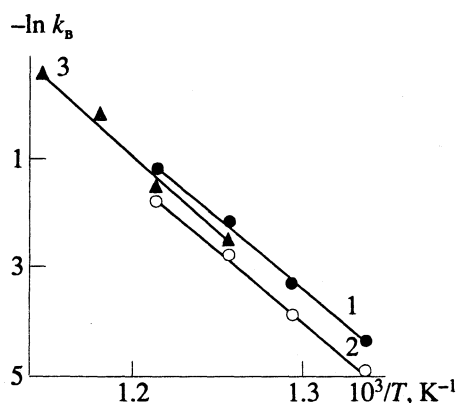


Рис. 2. Зависимости $\ln k_b = f(1/T)$ при контактом восстановлении неокисленным титаном оксидов на армко-железе (1) и аустенитной стали X18H10T (2); окисленным титаном оксидов на армко-железе (3).

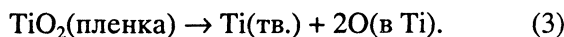
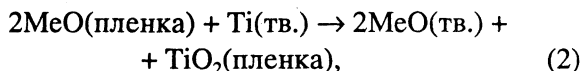
терференционной окрашенности поверхности образцов. Кинетические кривые $\Delta y = f(\tau)$ (рис. 1а) свидетельствуют о монотонном затухающем характере процесса. При этом восстановление оксидных пленок на железе идет несколько быстрее, чем на стали. Обработка полученных дан-

ных в логарифмических координатах $\ln \Delta y - \ln \tau$ (рис. 1б) дает основание считать, что кинетика контактного восстановления оксидных пленок на армко-железе и стали титаном может быть описана уравнением:

$$\Delta y^m = k_b \tau, \quad (1)$$

где k_b - константа скорости восстановления оксидных пленок. Экспериментально найденные значения m и k_b приведены в табл. 1.

При диффузионном контроле процесса восстановления оксидов, величина k_b является экспоненциальной функцией температуры [1]. Поэтому построив зависимость $k_b = f(T)$ в координатах $\ln k_b - 1/T$ (рис. 2), можно найти эффективную энергию активации E данного процесса, которая составила 222 и 219 кДж/моль для армко-железа и стали соответственно. Полученные значения сопоставимы с энергией активации диффузии кислорода в титане (217.9 [2] и 258.7 кДж/моль [3]). Это дает основание предположить следующий механизм контактного восстановления оксидов на железе и стали:



Лимитирующей стадией будет процесс (3), т.е. растворение кислорода в титане.

Следует заметить, что имеющаяся на титане собственная оксидная пленка, должна препятствовать реализации данного процесса до тех пор, пока она не растворится в титане. Для подтверждения этого были проведены эксперименты по контактному восстановлению оксидов на предварительно окисленных железных (толщина оксидной пленки 70 нм) и титановых (толщина оксидной пленки 50 нм) образцах.

На полученных кинетических кривых (рис. 3а) присутствуют две области. Первая характеризуется наличием некоторого периода времени, в те-

Таблица 1. Константы скорости восстановления (k_b , нм/с) оксидных пленок

$t, ^\circ\text{C}$	Неокисленным титаном				Оксидированным титаном на армко-железе	
	на железе		на стали			
	m	$k_{\text{в}} \times 10^{-2}$	m	$k_{\text{в}} \times 10^{-2}$	m	$k_{\text{в}} \times 10^{-2}$
475	1.95	1.34	1.90	0.68	—	—
500	1.94	3.55	1.95	2.31	—	—
525	1.99	13.60	1.98	6.01	1.85	11.90
550	1.83	30.90	1.89	18.20	1.81	28.40
575	—	—	—	—	1.82	111.00
600	—	—	—	—	1.80	186.00

чение которого заметного изменения толщины оксидной пленки на железе не наблюдается. Условно этот период времени можно назвать инкубационным периодом τ_i . Вторая область соответствует уменьшению толщины оксидной пленки на железе. Наблюдаемый инкубационный период на кривых $\Delta y = f(\tau)$ может быть обусловлен наличием на поверхности титана оксидной пленки, а его длительность – временем, необходимым для растворения оксидной пленки в титане или, что то же самое, временем, необходимым для понижения концентрации кислорода на поверхности до некоторого значения $c_{кр}$, при котором появится “свободный” титан, способный взаимодействовать с оксидами на железе по реакции (2).

Рассматривая оксидную пленку на титане как бесконечно тонкий слой растворенного вещества (кислорода), находящегося на поверхности полубесконечного тела, кинетику понижения концентрации кислорода на поверхности титана можно описать уравнением диффузии, решением которого для данного случая является функция [4]:

$$c = \frac{\alpha}{2(\pi D \tau)^{1/2}} \exp\left[-\frac{x^2}{4D\tau}\right], \quad (4)$$

где α – величина, пропорциональная толщине оксидной пленки y , находящейся на поверхности титана; т.е. $\alpha = ky$; $D = D_0 \exp(-Q/RT)$ – коэффициент диффузии.

Время, необходимое для понижения концентрации кислорода на поверхности титана ($x = 0$) до $c_{кр}$, равно

$$\tau_p = A \exp(Q/RT), \quad (5)$$

где $A = y^2 k^2 / 4\pi c_{кр}^2 D_0$.

Из выражения (5) следует, что если длительность инкубационного периода обусловлена понижением концентрации кислорода на поверхности титана за счет растворения его в металлической основе, т.е. $\tau_i = \tau_p$, то значение τ_i (при $y = \text{const}$) должно удовлетворять требованию:

$$\tau_i \sim \exp(Q/RT), \quad (6)$$

где Q – энергия активации процесса, контролирующего понижение концентрации кислорода на поверхности титана.

Построение в координатах $\ln \tau_i - 1/T$ экспериментальных данных (рис. 4) показывает, что значение эффективной энергии активации Q , найденное по угловому коэффициенту прямой составляет 235.0 кДж/моль, т.е. сопоставимо с приводимыми в литературе величинами энергии активации диффузии кислорода в титане [2, 3].

Представление полученных данных по контактному восстановлению оксидных пленок на железе оксидированным титаном (рис. 3а) в логарифмических координатах (рис. 3б) не приводит к спрямлению зависимостей. Обработка этих данных с учетом толщины собственных оксидных

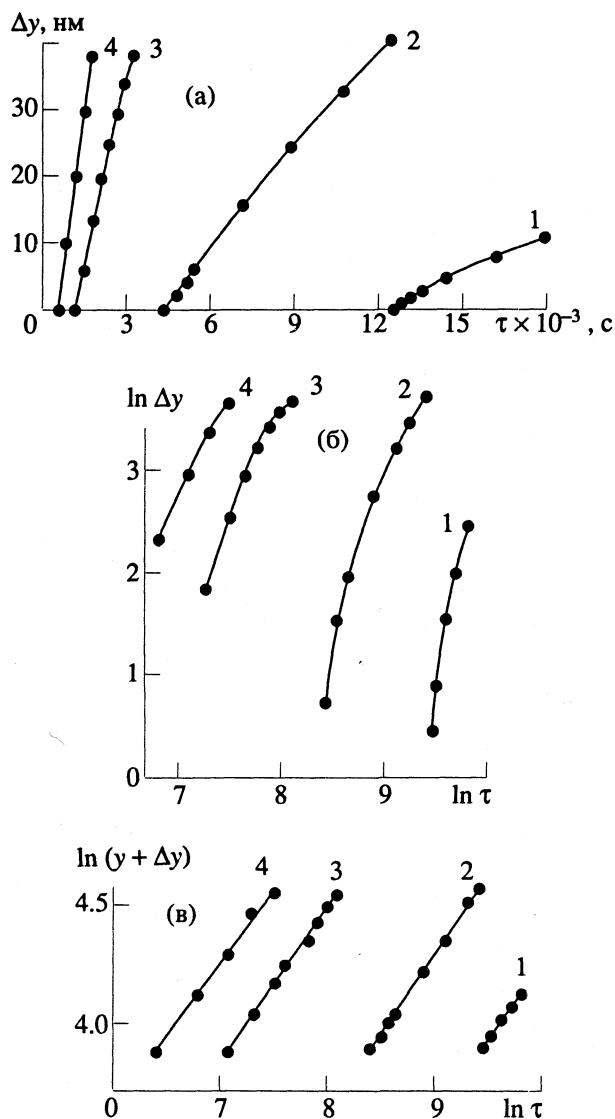


Рис. 3. Кинетика утончения оксидных пленок на армо-железе при контактном восстановлении окисленным титаном и различных температурах: 1 – 525, 2 – 550, 3 – 575, 4 – 600 °C; (а) – в координатах $\Delta y - \tau$, (б), (в) – в логарифмических координатах.

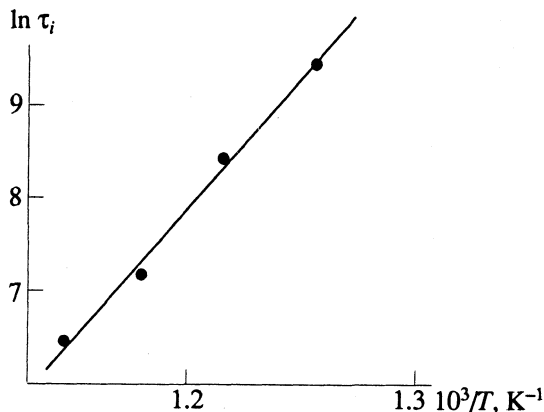


Рис. 4. Зависимость $\ln \tau_i = f(1/T)$ при контактном восстановлении окисленным титаном оксидов на армо-железе.

пленок титана y_{Ti} в координатах $\ln(y_{Ti} + \Delta y) - \ln \tau$ позволяет провести через экспериментальные точки прямые линии (рис. 3в). Таким образом, исследуемый процесс может быть описан зависимостью вида:

$$(y_{Ti} + \Delta y)^m = k_a \tau. \quad (7)$$

Численные значения m и k_a приведены в табл. 1. Эффективная энергия активации процесса восстановления оксидных пленок на железе оксидированным титаном, найденная по углу наклона прямой $\ln k_a - 1/T$ (рис. 2) составляет 227.0 кДж/моль.

Близкие значения энергии активации, полученные при анализе процессов контактного титанотермического восстановления оксидов на железе и стали оксидированным и неоксидирован-

ным титаном, свидетельствуют о том, что в рассмотренных случаях восстановление контролировалось одним и тем же процессом – диффузией кислорода в титане.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воронцов Е.С. // Изв. вузов. Черная металлургия. 1982. № 10. С. 1.
2. Сокиярский Л.Ф., Игнатов Д.В., Шиняев Л.Я. // ФММ. 1969. № 2. С. 287.
3. Цвиккер У. Титан и его сплавы. М.: Металлургия, 1969. 392 с.
4. Шьюмон П. Диффузия в твердых телах. М.: Металлургия, 1966. 196 с.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128.7+530.18

УСЛОВИЯ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ СТРУКТУР ПРИ ПРОТЕКАНИИ БИМОЛЕКУЛЯРНОЙ РЕАКЦИИ

© 1993 г. П. Е. Стрижак

Академия наук Украины, Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского, Киев

Поступила в редакцию 03.02.92 г.

На основании анализа системы реакция + диффузия показано, что пространственные структуры могут образовываться при протекании бимолекулярной реакции между двумя веществами в растворе в случае, когда один из реагентов поступает в раствор из газовой фазы.

В последнее время интенсивно изучаются химические системы, в которых наблюдаются различные процессы самоорганизации: регулярные или хаотические колебательные режимы, пространственные структуры и т.д. [1]. В работах [1 - 4] описаны так называемые “кислородные” системы, в которых наблюдается пространственная организация процесса окисления различных субстратов кислородом воздуха. В работах [3, 4] отмечается, что колебания концентраций реагентов и образование пространственных структур для ряда исследованных систем наблюдаются при соблюдении двух условий: 1) наличие свободного доступа кислорода воздуха к поверхности раствора; 2) отсутствие перемешивания раствора.

При объяснении наблюдаемых явлений пространственной организации процесса окисления различных субстратов кислородом воздуха авторы цитируемых работ исходят из того, что кинетика этих процессов характеризуется наличием автокаталитической стадии накопления одного из промежуточных реагентов и описывается системой нелинейных дифференциальных уравнений. В литературе обсуждаются следующие возможные причины появления диффузионной неустойчивости в химических системах: 1) бифуркация Тьюринга, приводящая к образованию стационарных пространственных структур [1, 3, 5]; 2) катастрофа типа сборки – распространение в системе химических волн [1, 2]; 3) развитие хаотического режима [4]; 4) неустойчивость Маранго-ни [6]; 5) гидродинамическая неустойчивость [7].

В работе [8] имеется указание на то, что короткоживущие неконтрастные пространственные структуры могут наблюдаться при протекании простой бимолекулярной реакции между двумя реагентами, один из которых находится в газовой фазе, а другой – в растворе. Данная работа посвящена теоретическому исследованию возможности образования пространственных структур

в случае, когда в растворе происходит простое химическое превращение



и реагент В поступает в раствор из газовой фазы.

Поскольку большинство химических экспериментов по исследованию образования пространственных структур в растворах проводится в чашке Петри, рассмотрим краевую задачу для цилиндрического сосуда (рис. 1).

Введем следующие обозначения: $A(t, z, r, \varphi)$, $B(t, z, r, \varphi)$ – концентрации реагентов в жидкой фазе, $v = k_p AB$ – скорость протекания реакции (1), D_A, D_B – коэффициенты диффузии веществ А и В в растворе, B_0 – максимальная концентрация

растворенного в растворе газа В, $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial z^2} +$

$+\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$ – лапласиан. В этих

обозначениях взаимодействие между реагентами А и В опишется следующей математической моделью:

$$\begin{aligned} \frac{\partial A}{\partial t} &= -k_p AB + D_A \Delta A, \\ \frac{\partial B}{\partial t} &= -k_p AB + D_B \Delta B, \\ \frac{\partial A}{\partial z} \Big|_{z=0; -H} &= \frac{\partial A}{\partial r} \Big|_{r=R} = \frac{\partial B}{\partial r} \Big|_{r=R} = \frac{\partial B}{\partial z} \Big|_{z=-H} = 0, \\ -D_B \frac{\partial B}{\partial z} \Big|_{z=0} &= \alpha (B_0 - B) \Big|_{z=0}, \\ A(t, z, r, \varphi) &= A(t, z, r, \varphi + 2\pi), \\ B(t, z, r, \varphi) &= B(t, z, r, \varphi + 2\pi), \\ A|_{t=0} &= A_0. \end{aligned} \quad (2)$$

Для удобства пусть $B(0, z, r, \varphi)$ будет произвольной функцией. Такое допущение не противоречит условиям реального эксперимента, по-

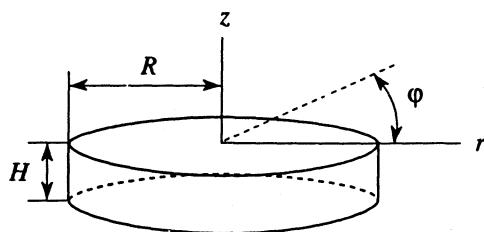


Рис. 1. Краевая задача для цилиндрического сосуда.

сколько в процессе приготовления реакционной смеси практически невозможно зафиксировать начальную концентрацию вещества, поступающего из газовой фазы.

Исследование возможности образования пространственных структур в плоскости, перпендикулярной направлению потока реагента из газовой фазы, сводится к анализу устойчивости решения следующей системы с граничными и начальными условиями из (2) по отношению к диффузионным членам $\Delta_r, \phi A$ и $\Delta_r, \phi B$

$$\begin{aligned} \frac{\partial A}{\partial t} &= -k_p AB + D_A \frac{\partial^2 A}{\partial z^2}, \\ \frac{\partial B}{\partial t} &= -k_p AB + D_B \frac{\partial^2 B}{\partial z^2}. \end{aligned} \quad (3)$$

Решение системы (3) будем искать, следуя данным работы [9], методом теории сингулярных возмущений, в предположении, что

$$\frac{k_p A_0 B_0}{D_A} \gg \frac{\partial^2 B}{\partial z^2}, \quad \varepsilon = \frac{D_A}{D_B} \ll 1.$$

После замены переменных

$$a = \frac{A}{A_0}; \quad b = \frac{B}{B_0}; \quad y = \frac{\alpha}{D_B} z; \quad \tau = \frac{D_A \alpha^2}{D_B^2} t$$

и введения обозначений

$$\begin{aligned} \phi &= \frac{B_0 D_B}{A_0 D_A}; \quad q = \frac{k_p A_0 D_B}{\alpha^2}; \quad D = \frac{D_B^2}{\alpha^2 q^2}; \\ h &= \frac{\alpha}{D_B} H \end{aligned}$$

уравнения (3) преобразуются в следующие:

$$\begin{aligned} \frac{\partial a}{\partial \tau} &= -\phi q a b + \frac{\partial^2 a}{\partial y^2}, \\ \varepsilon \frac{\partial b}{\partial \tau} &= -q a b + \frac{\partial^2 b}{\partial y^2}. \end{aligned} \quad (4)$$

На временном интервале $0 < \tau < \tau_0 = (\pi/4)\phi^2$ приближенное решение можно найти, если раз-

ложить переменные a и b в ряд по степеням малого параметра

$$a = a_0 + \varepsilon a_1 + \varepsilon^2 a_2 + \dots,$$

$$b = b_0 + \varepsilon b_1 + \varepsilon^2 b_2 + \dots$$

Решение для a определяется следующим выражением:

$$a = a_0 = 1 - \phi \int_0^\tau \frac{1}{(\pi s)^{1/2}} \exp(-y^2/4s) ds. \quad (5)$$

Тогда как $b = 0$, а b_1 является решением следующего уравнения:

$$\frac{\partial^2 b_1}{\partial y^2} = q a_0 b_1. \quad (6)$$

В работе [5] с помощью первого метода Ляпунова исследовано возникновение диффузионной неустойчивости стационарного состояния автокаталитической химической системы. Анализ возникновения диффузионной неустойчивости в задаче (2) проведем аналогичным образом, однако, поскольку исследуется диффузионная неустойчивость нестационарного состояния (решения системы (4)) за счет диффузии в плоскости, перпендикулярной потоку реагента из газовой фазы, линейаризованную задачу исследуем с помощью второго метода Ляпунова [10].

Покажем, что решение задачи (4) устойчиво по Ляпунову. С этой целью введем функцию

$$E_0(\tau) = \int_{-h}^0 (a - \varepsilon \phi b) dy > 0.$$

Полная производная этой функции в соответствии с системой (4) с учетом граничных условий определяется следующим выражением:

$$\frac{dE_0}{d\tau} = -\varepsilon \phi (1 - b) |_{y=0} \leq 0.$$

Таким образом, мы показали, что существует функция $E_0(\tau) > 0$, такая, что $dE_0(\tau)/d\tau \leq 0$. Следовательно, из теоремы Ляпунова [10] следует, что решение системы (4) устойчиво.

Для исследования диффузионной неустойчивости нестационарного решения системы (4) необходимо ввести функцию $\xi(r, \phi)$, которая удовлетворяет уравнению

$$\Delta_r, \phi \xi(r, \phi) = -k^2 \xi(r, \phi)$$

и соответствующим граничным условиям из (2). Рассмотрим неустойчивость решения (5) - (6) по отношению к диффузионным членам в линейном приближении. С этой целью в (4) введем члены, которые описывают диффузию реагентов в направлении, перпендикулярном притоку вещества из

газовой фазы, а вместо $a(\tau, y, r, \varphi)$ и $b(\tau, y, r, \varphi)$ подставим

$$a = a_0 + u(\tau)\xi(r, \varphi), \quad b = b_1 + w(\tau)\xi(r, \varphi)$$

и оставим только члены первого порядка малости по u и w . При этом получим следующую систему уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{du}{d\tau} &= -(\phi q b_1 + Dk^2)u - \phi q a_0 w, \\ \frac{dw}{d\tau} &= -q b_1 u - (q a_0 + Dk^2)w. \end{aligned} \quad (7)$$

Для анализа этой системы посредством замены времени $p = \tau/(\tau_0 - \tau)$ преобразуем временной интервал $0 < \tau < \tau_0$, на котором рассматривается задача (2), в полубесконечный $0 < p < +\infty$ и введем следующие функции:

$$f(\tau) = -\varepsilon \frac{\partial \ln b_1}{\partial \tau} + q a_0 + Dk^2(1 + \varepsilon) + \varepsilon \phi q b_1,$$

$$\begin{aligned} g(\tau) &= -(q a_0 + Dk^2) \frac{\partial b_1}{\partial \tau} + q \frac{\partial a_0}{\partial \tau} + \\ &+ Dk^2 q (a_0 + \phi b_1) + D^2 k^4. \end{aligned}$$

Тогда функционал Ляпунова $E(p, w, \dot{w})$ можно определить следующим выражением ($\dot{w} = dw/dp$):

$$E(p, w, \dot{w}) = \frac{\varepsilon}{g(p)} \dot{w}^2 \left[\frac{dp}{d\tau} \right]_{\tau=\tau(p)}^2 + w^2(p) \geq 0.$$

Из теоремы Четаева следует, что в случае выполнения условия

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dp} &= -\frac{2\dot{w}^2 \tau_0}{g^2(1+p)^2} \left\{ \varepsilon \frac{\partial g}{\partial \tau} - 2\varepsilon g \frac{1}{\tau_0 - \tau} + \right. \\ &\left. + 2fg \right\}_{\tau=\tau(p)} > 0 \end{aligned} \quad (8)$$

неустойчивость нулевого решения задачи (7) гарантирована и, следовательно, в химической системе, описываемой системой (2), могут образовываться пространственные структуры в плоскости, перпендикулярной потоку вещества из газовой фазы. Из (8) следует, что искомое условие неустойчивости запишется следующим образом:

$$\psi(\tau) = \varepsilon \frac{\partial g}{\partial \tau} - 2\varepsilon g \frac{1}{\tau_0 - \tau} + 2fg < 0. \quad (9)$$

Полученное условие диффузионной неустойчивости нестационарного решения системы (3) является сложным, поскольку выражение (9) неявным образом определено через функции a_0 и b_1 , которые в свою очередь задаются уравнениями (5) и (6). По этой причине возможность выполнения условия (9) была проверена с использованием численных методов: значения функции a_0 находили из уравнения (5) численным интегрированием с использованием квадратурной формулы Гаусса [11], а функции b_1 — численным решением

дифференциального уравнения (6) по методу Рунге–Кутты [11]. Анализ проводили при следующих постоянных величинах: $B_0 = 2.4 \times 10^{-4}$ моль/л, $D_B = 2.6 \times 10^{-5}$ см²/с (параметры кислорода в воде [12]), $D_A = 7.8 \times 10^{-6}$ см²/с (коэффициент диффузии гидрохинона в воде [12]). Из уравнений (9), (6) и (5) следует, что условие диффузионной неустойчивости зависит как от параметров исходной задачи (2), так и от глубины рассматриваемого слоя жидкости (y или z), а также и от характерного волнового числа образующихся пространственных неоднородностей (k).

В конечном итоге условие (9) и определяет, на какой глубине и в каком диапазоне волновых чисел могут образовываться пространственные структуры. Ввиду невозможности решения этой задачи в аналитическом виде для численного анализа нами были выбраны следующие значения: $z = 0.1$ см, $k = 25$ см⁻¹. Выбор значения z сделан на основании работы [3], в которой показано, что примерно такое значение толщины слоя реакционной смеси является пороговым для образования пространственных структур при окислении гидрохинона кислородом воздуха в щелочных растворах. Выбор значения k оправдан тем, что в “кислородных” системах наблюдаются пространственные структуры с $k = 5 - 50$ см⁻¹ [4].

Численный эксперимент показал, что условие (9) может быть выполнено только при малых значениях $\alpha < 3.55 \times 10^{-4}$ см/с. При $\alpha = \text{const}$ в плоскости значений параметров A_0 и k_p диффузионная неустойчивость возникает внутри замкнутой области; которая приведена на рис. 2 в логарифмических координатах. Следует отметить, что размеры этой области увеличиваются с уменьшением значений α и k . Для иллюстрации того, что внутри полученной области значений могут развиваться пространственные неоднородности, ис-

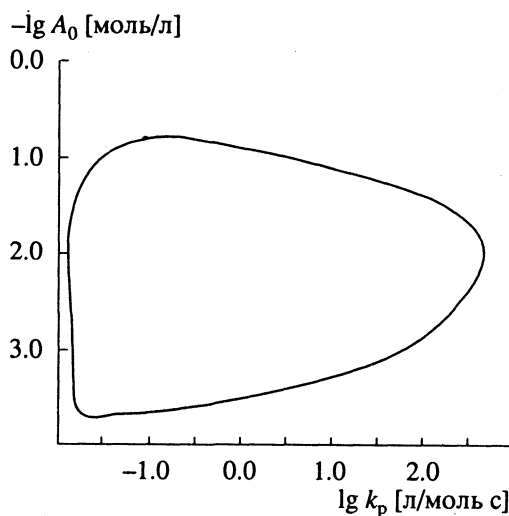


Рис. 2. Область существования диффузионной неустойчивости ($\alpha = 2 \times 10^{-4}$ см/с).

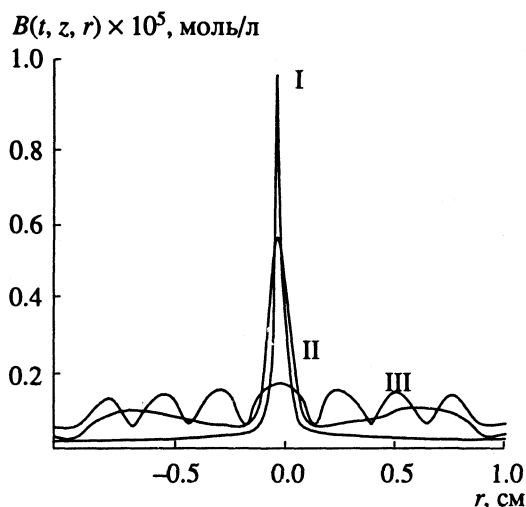


Рис. 3. Численное решение системы (2) при $t = 0$ (I), 30 (II), 500 с (III) при следующих значениях параметров: $\alpha = 2 \times 10^{-4}$ см/с, $A_0 = 10^{-2}$ моль/л, $k_p = 1$ моль $^{-1}$ с $^{-1}$.

ходная система уравнений (2) была нами решена с использованием численных методов на основе метода Галеркина [13]. С этой целью была рассмотрена двумерная задача (2) с $\Delta_r, \phi = \partial^2/\partial r^2$, а в качестве начального условия для концентрации $B(t, z, r)$ выбрана δ -образная функция (см. рис. 3).

Таким образом, мы приходим к выводу, что пространственные структуры могут образовываться при протекании простой химической реакции между двумя веществами в растворе в случае, когда один из реагентов поступает в раствор из газовой фазы. Сделанный вывод справедлив не только для бимолекулярной реакции, но и для реакции любой молекулярности. При этом необходимым условием образования пространственных структур также будет условие (9), в котором параметр q определяется следующим выражением:

$$q = \frac{k_p A_0 D_B}{\alpha^2} A_0^{n-1} B_0^{m-1},$$

где n – молекулярность по веществу А, m – по веществу В.

В заключение хотелось бы отметить, что проведенный анализ простой химической системы на

временном интервале $0 < \tau < \tau_0$ для реальных систем соответствует практически полному протеканию реакции либо в сосудах типа чашки Петри ($H/R \ll 1$), либо начальному временному интервалу расхождения реагентов в пробирке ($H/R \gg 1$). В последнем случае при выполнении условия диффузионной неустойчивости в системе сначала образуются пространственные структуры на границе раздела фаз, которые затем будут распространяться фронтом в глубь раствора с групповой скоростью $v \approx q(1 - \phi)$. В эксперименте эта ситуация, по-видимому, полностью аналогична образованию “вязких пальцев” при развитии гидродинамической неустойчивости [14].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колебания и бегущие волны в химических системах / Под ред. Р. Филда, М. Бургер. М.: Мир, 1988. 720 с.
2. Boga E., Peintler G., Nagypal I. // J. Amer. Chem. Soc. 1990. V. 112. N. 1. P. 151.
3. Яцимирский К.Б., Матюшов Д.В., Закревская Л.Н. и др. // Теор. и эксперим. химия. 1989. Т. 25. № 2. С. 183.
4. Стрижак П.Е., Яцимирский К.Б. // Докл. АН СССР. 1991. Т. 316. № 3. С. 665.
5. Turing A.M. // Phyl. Trans. Roy. Soc. London. 1952. V. B237. P. 37.
6. Hoefsloot H.C.J., Hoogstrate H.W., Hoven A., Janssen L.P.B.M. // Appl. Sci. Res. 1990. V. 47. N. 1. P. 1.
7. Mickeau J.C., Gimenez M., Borckmans P. et al. // Nature. 1983. V. 305. N. 5929. P. 43.
8. Yatsimirskii K.B., Zakrevskaya L.N., Strizhak P.E. et al. // Chem. Phys. Lett. 1991. V. 186. N. 1. P. 15.
9. Hagan P.S., Polizzotti R.S., Luckman G. // SIAM J. Appl. Math. 1985. V. 45. N. 5. P. 826.
10. Веретенников В.Г. Устойчивость и колебания нелинейных систем. М.: Наука, 1984. 320 с.
11. Джонсон К. Численные методы в химии. М.: Мир, 1983. 504 с.
12. Таблицы физических величин / Под ред. И.К. Кирилина. М.: Атомиздат, 1976. 1008 с.
13. Флетчер К. Численные методы на основе метода Галеркина. М.: Мир, 1988. 346 с.
14. Saffman P.G., Taylor G.I. // Proc. Roy. Soc. A. 1958. V. 245. N. 1242. P. 312.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.11

ИЗМЕНЕНИЕ ЭНТРОПИИ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПРИ ПЕРЕХОДЕ В СТАНДАРТНОЕ СОСТОЯНИЕ

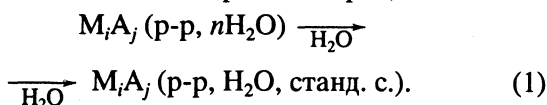
© 1993 г. В. П. Васильев

Ивановский химико-технологический институт

Поступила в редакцию 06.02.92 г.

По данным об энтальпиях разбавления, коэффициентах активности и осмотических коэффициентах водных растворов электролитов в широкой области концентраций рассчитано изменение энтропии растворов электролитов при переходе в стандартное состояние. Обсуждена зависимость энтропии стандартизации от природы ионов и концентрации электролита.

В соответствии с определением [1], под энтропией стандартизации раствора понимается изменение энтропии при переходе раствора данной концентрации в гипотетический стандартный одномолекулярный раствор при постоянных значениях T и p , т.е. изменение энтропии в процессе:



Здесь и в дальнейшем имеются в виду водные растворы электролитов, хотя развиваемые представления могут быть отнесены к любым другим растворителям и расплавам.

Энтропийные характеристики процесса в растворе представляют известный интерес, поскольку они обычно рассматриваются как отражение изменений в системе с точки зрения "порядок-беспорядок". Уменьшение энтропии связывается с уменьшением числа частиц и упорядочиванием системы в результате процесса, а увеличение энтропии объясняется процессами разупорядочивания, главным образом увеличением числа частиц в системе.

В результате процесса (1) в растворе формируются гидратные оболочки, отличающиеся в общем случае от гидратных оболочек ионов в исходном растворе, идет организация нового (по сравнению с исходным) ближнего и дальнего порядка, происходят изменения структуры воды, размытие дебаевских ионных атмосфер и протекает ряд других процессов.

Можно ожидать, например, что организация ближнего и дальнего порядка, формирование гидратных оболочек ионов в разбавленных растворах и аналогичные процессы будут вызывать уменьшение энтропии стандартизации, а разрушение структуры воды, размытие дебаевских ионных атмосфер и т.д. приводить к ее увеличению. Эти в общем-то достаточно известные представления позволили дать толкование до-

вольно большому объему материала, помещенного в табл. 1 - 3.

Приведенные в этих таблицах значения энтропии стандартизации рассчитывали по известному уравнению:

$$\Delta_{st}S = (\Delta_{st}H - \Delta_{st}G)/T,$$

где $\Delta_{st}S$, $\Delta_{st}H$ и $\Delta_{st}G$ – энтропия, энтальпия и энергия Гиббса стандартизации раствора, T – температура, К.

Энтальпия стандартизации равна энтальпии разбавления раствора данной концентрации до бесконечного разведения, поскольку энтальпии бесконечно разбавленного и гипотетического одномолекулярного раствора одинаковы. Значения $\Delta_{st}H$ некоторых щелочных галогенидов заимствованы из [2], но большей частью рассчитаны по данным [3]. Энергию Гиббса стандартизации рассчитывали по уравнению:

$$\begin{aligned} \Delta_{st}G &= RTv[\varphi - \varphi^\circ - \ln(ij)^{1/v} m \gamma_{\pm}] = \\ &= -RTv \ln(ij)^{1/v} \ln \gamma_{\pm}(st), \end{aligned}$$

где $v = i + j$, если i и j – число катионов и анионов в молекуле электролита, φ и φ° – осмотические коэффициенты данного и стандартного растворов, m – моляльность, $\gamma_{\pm}$ – средний ионный коэффициент активности, $\gamma_{\pm}(st)$ – коэффициент стандартизации. Значения осмотических коэффициентов и коэффициентов активности взяты из монографии [4]. Все результаты относятся к 298.15 К.

Данные табл. 1 - 3 показывают, что в области небольших и средних концентраций энтропия стандартизации отрицательна, а в 0.1 М растворах для каждого типа электролитов сохраняет примерное постоянство. Так, для однозарядных электролитов типа 1 : 1 эта величина составляет ~ -43 Дж/моль К, в растворах 1 : 2- и 2 : 1-электролитов (табл. 2) -62, а у соединений типа 1 : 3 около -106 Дж/(моль К) (табл. 3).

Как видно, чем из большего числа ионов состоит молекула, тем более отрицательное значе-

Таблица 1. Термодинамические характеристики стандартизации водных растворов 1 : 1-электролитов ($\Delta_{st}H$, Дж/моль; $\Delta_{st}S$, Дж/(моль К))

m	$\gamma_{\pm}(st)$	$\Delta_{st}H$	$\Delta_{st}S$	m	$\gamma_{\pm}(st)$	$\Delta_{st}H$	$\Delta_{st}S$	m	$\gamma_{\pm}(st)$	$\Delta_{st}H$	$\Delta_{st}S$	m	$\gamma_{\pm}(st)$	$\Delta_{st}H$	$\Delta_{st}S$
HCl				HBr				NaI				LiNO ₃			
0.1	0.8427	-590	-43.1	0.1	0.8480	-480	-42.6	0.1	0.8373	-300	-42.2	0.1	0.8384	-400	-42.6
0.5	0.7769	-1210	-19.8	0.5	0.7945	-1040	-18.9	0.5	0.7586	-30	-16.2	0.5	0.7602	-720	-18.5
1.0	0.7781	-1730	-10.0	1.0	0.8105	-1490	-8.5	1.0	0.7426	450	-3.4	1.0	0.7452	-890	-7.9
3.0	0.9292	-3540	-5.2	3.0	1.0410	-2870	9.3								
5.0	1.2058	-5380	29.9					0.1	0.8327	-240	-42.1	0.1	0.8246	-110	-41.9
LiCl				LiBr				0.5	0.7345	200	-16.0	0.5	0.7005	940	-14.3
0.1	0.8397	-500	-42.9	0.1	0.8427	-490	-42.8	1.0	0.6945	800	-3.4	1.0	0.6361	1800	-1.5
0.5	0.7669	-1010	-19.3	0.5	0.7615	-970	-19.3	3.0	0.6585	2920	21.1	3.0	0.5204	4300	22.1
1.0	0.7602	-1400	-8.0	1.0	0.7754	-1350	-7.5					5.0	0.4772	6140	35.1
3.0	0.8685	-2570	7.3	3.0	0.9319	-2460	8.8	KI				NaNO ₃			
5.0	1.0880	-3850	15.2	5.0	1.2400	-3550	18.4	0.1	0.7983	-990	-45.4	0.1	0.8118	170	-41.2
NaCl				NaBr				0.5	0.6628	-1170	-22.3	0.5	0.6544	1620	-13.2
0.1	0.8327	-350	-42.5	0.1	0.8354	-310	-42.3	1.0	0.6034	-1610	-13.8	1.0	0.5654	2970	0.5
0.5	0.7370	-240	-17.4	0.5	0.7453	-170	-17.0	3.0	0.5239	-2820	-1.9	3.0	0.4005	7170	27.1
1.0	0.7004	100	-5.6	1.0	0.7165	160	-5.2	4.0	0.5063	-3420	2.8				
3.0	0.6826	1270	16.2	3.0	0.7296	1520	18.1	LiOH				KNO ₃			
5.0	0.7213	1900	27.7					0.1	0.7983	-990	-45.4	0.1	0.8118	170	-41.2
KCl				KBr				0.5	0.6628	-1170	-22.3	0.5	0.6544	1620	-13.2
0.1	0.8283	-270	-42.3	0.1	0.8296	-270	-42.3	1.0	0.7060	-330	-6.9	1.0	0.6861	1270	-2.0
0.5	0.7180	-200	-17.7	0.5	0.7232	-40	-16.8	3.0	0.7118	70	12.9	3.0	0.6359	4250	25.0
1.0	0.6695	110	-6.3	1.0	0.6771	440	-5.0	5.0	0.7846	-290	21.8	5.0	0.6330	5970	39.2
3.0	0.6060	1260	14.2	3.0	0.6224	2010	17.1	NaOH				NaClO ₄			
				5.0	0.6167	3180	30.5	0.1	0.8235	-430	-43.0	0.1	0.8312	-220	-42.1
CsCl				HI				0.5	0.7327	-480	-18.3	0.5	0.7309	640	-14.6
0.1	0.8214	-220	-42.3	0.1	0.8574	-460	-42.4	1.0	0.7336	-770	-7.7	1.0	0.6660	1850	-5.4
0.5	0.6972	160	-17.2	0.5	0.8232	-790	-17.4	3.0	0.8202	-1290	10.6	3.0	0.5928	3420	21.1
1.0	0.6276	670	-5.5	1.0	0.8601	-1090	-6.2	5.0	0.9889	-2330	18.8	5.0	0.5671	5100	34.4
LiI				HNO ₃											
0.1	0.8551	-410	-42.3	0.1	0.8399	-390	-42.5								
0.5	0.8174	-840	-17.7	0.5	0.7615	-500	-17.7								
1.0	0.8400	-1140	-6.7	1.0	0.7394	-510	-6.7								
				3.0	0.7793	-740	11.6								

Таблица 2. Термодинамические характеристики стандартизации водных растворов 1 : 2- и 2 : 1-электролитов ($\Delta_{st}H$, Дж/моль; $\Delta_{st}S$, Дж/(моль К))

m	$\gamma_{\pm}(st)$	$\Delta_{st}H$	$\Delta_{st}S$	m	$\gamma_{\pm}(st)$	$\Delta_{st}H$	$\Delta_{st}S$	m	$\gamma_{\pm}(st)$	$\Delta_{st}H$	$\Delta_{st}S$	m	$\gamma_{\pm}(st)$	$\Delta_{st}H$	$\Delta_{st}S$
MgCl ₂				Ca(NO ₃) ₂				Mg(NO ₃) ₂				Ba(ClO ₄) ₂			
0.1	0.6128	-2080	-65.1	0.1	0.5802	-860	-62.4	0.1	0.6023	-1400	-63.3	0.1	0.6046	-890	-55.5
0.5	0.5061	-4400	-37.5	0.5	0.4348	-640	-28.7	0.5	0.4980	-1660	-28.7	0.5	0.4960	460	-21.7
1.0	0.5108	-5950	-25.2	1.0	0.3892	1830	-5.9	1.0	0.4978	-1780	-11.8	1.0	0.4900	2150	0.9
3.0	0.8450	-10940	-2.0	3.0	0.3630	4500	28.8	3.0	0.7124	-2870	20.8	3.0	0.6294	5700	46.5
5.0	1.7961	-18000	5.9	5.0	0.3921	4980	45.1	5.0	1.197	-5050	39.2	5.0	0.8995	6740	71.6
CaCl ₂				Sr(NO ₃) ₂				Li ₂ SO ₄				K ₂ SO ₄			
0.1	0.5994	-1980	-65.2	0.1	0.5746	-490	-61.4	0.1	0.5734	-2130	-66.9	0.1	0.5438	-950	-64.3
0.5	0.4868	-3110	-34.2	0.5	0.4128	1380	-23.2	0.5	0.4095	-3100	-38.4	0.5	0.3569	-380	-32.6
1.0	0.4775	-3920	-20.1	1.0	0.3506	3520	-2.8	1.0	0.3502	-3690	-27.0				

Таблица 2. Окончание

<i>m</i>	$\gamma_{\pm}(\text{st})$	$\Delta_{\text{st}}H$	$\Delta_{\text{st}}S$	<i>m</i>	$\gamma_{\pm}(\text{st})$	$\Delta_{\text{st}}H$	$\Delta_{\text{st}}S$	<i>m</i>	$\gamma_{\pm}(\text{st})$	$\Delta_{\text{st}}H$	$\Delta_{\text{st}}S$	<i>m</i>	$\gamma_{\pm}(\text{st})$	$\Delta_{\text{st}}H$	$\Delta_{\text{st}}S$
3.0	0.6805	-7530	4.1	3.0	0.2696	9330	37.5	3.0	0.2073	-6330	-21.5				
5.0	1.221	-12880	13.9					Na ₂ SO ₄				Rb ₂ SO ₄			
SrCl ₂				Mg(ClO ₄) ₂				0.1	0.5560	-950	-63.8	0.1	0.5624	-1350	-64.8
0.1	0.5983	-1820	-64.0	0.1	0.6390	-1600	-62.5	0.5	0.3681	2310	-23.0	0.5	0.3794	-80	-30.2
0.5	0.4790	-2990	-34.2	0.5	0.5950	-2240	-24.2	1.0	0.2918	3570	-7.2	1.0	0.3082	1450	-13.0
1.0	0.4608	-3740	-20.3	1.0	0.6697	-2740	-7.6					Cs ₂ SO ₄			
3.0	0.6039	-5570	7.7	3.0	1.697	-7240	27.8					0.1	0.5646	-450	-61.7
BaCl ₂				Ca(ClO ₄) ₂								0.5	0.3887	310	-28.3
0.1	0.5944	-1790	-64.9	0.1	0.6261	-1410	-62.3					1.0	0.3201	1030	-13.4
0.5	0.4617	-2460	-33.3	0.5	0.5562	-1580	-25.7								
1.0	0.4284	-2560	-18.2	1.0	0.5961	-1500	-6.4								
				3.0	1.193	-3680	31.0								
				5.0	2.862	-8610	49.0								

Таблица 3. Термодинамические характеристики стандартизации водных растворов 1 : 3-электролитов

<i>m</i>	$\gamma_{\pm}(\text{st})$	$\Delta_{\text{st}}H$, Дж/моль	$\Delta_{\text{st}}S$, Дж/(моль К)	<i>m</i>	$\gamma_{\pm}(\text{st})$	$\Delta_{\text{st}}H$, Дж/моль	$\Delta_{\text{st}}S$, Дж/(моль К)
LaCl ₃				PrCl ₃			
0.1	0.3822	-4820	-106.0	0.1	0.3860	-4990	-106.7
0.5	0.2905	-8100	-73.1	0.5	0.2881	-8180	-73.6
1.0	0.2932	-11080	-58.7	1.0	0.2898	-10850	-59.3
2.0	0.3905	-17370	-42.8	2.0	0.3862	-16870	-46.9
CeCl ₃				NdCl ₃			
0.1	0.3843	-6070	-110.5	0.1	0.3851	-4880	-106.4
0.2	0.3318	-7520	-97.2	0.2	0.3319	-5480	-90.3
				SmCl ₃			
				0.1	0.3878	-4920	-106.3
				0.2	0.3365	-5940	-91.4

ние имеет энтропия стандартизации. Интересно отметить, что у электролитов типа 1 : 1, 1 : 2 и 2 : 1 в 0.1 М растворе на каждый ион приходится ~20 - 22 единицы энтропии и несколько больше (26 ед.) у электролитов типа 1 : 3. Это, по-видимому, отражает увеличение "организующей" роли ионов с увеличением их заряда. Уменьшение энтропии в указанной области, вероятно, следует связать с координацией ионами молекул воды главным образом из пустот тетраэдрической структуры. Подтверждением тому можно считать и экзотермичность интегральных теплот разведения 0.1 М растворов, увеличивающихся по абсолютной величине с ростом числа и заряда ионов.

При увеличении концентрации растворов энтропия стандартизации становится менее отрицательной и в 3 М растворах она почти у всех соединений уже положительна. Как и следовало ожидать, с увеличением концентрации раствора становится весьма заметной зависимость энтропии стандартизации от размера ионов. Чем больше

радиусы ионов, составляющих электролит, тем менее отрицательной или более положительной становится энтропия стандартизации. Зависимость не всегда монотонна, но для большинства соединений просматривается совершенно отчетливо.

Положительная величина энтропии стандартизации, по-видимому, отражает процессы разрушения водородных связей в воде. Чем крупнее ион, тем более энергичным "разрушителем" он является и тем более положительна энтропия стандартизации раствора такого электролита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильев В.П. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 9. С. 2538.
2. Харнед Г., Оуэн Б. Физическая химия растворов электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1952.
3. Термические константы веществ / Справ. под ред. В.П. Глушко. Т. I - X. М.: ВИНТИ, 1962 - 1984.
4. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1969.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.8+539.266

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ВОДНОГО РАСТВОРА БРОМИДА ЛИТИЯ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫМ МЕТОДОМ

© 1993 г. А. Х. Валеев, И. В. Шишкин, В. Н. Тростин

Российская академия наук, Институт химии неводных растворов, Иваново

Поступила в редакцию 24.06.92 г.

Рентгенодифракционным методом исследована структура водного раствора бромида лития мольного состава 1 : 25 при 298 К. Рассчитаны структурная функция (СФ) и функция радиального распределения (ФРР) атомно-электронной плотности. На основе сопоставления экспериментальных и теоретически полученных функций выявлены наиболее вероятные структурные параметры ближнего порядка в исследуемом растворе. Рассчитаны разностные СФ и ФРР раствор-растворитель. Установлены неискажаемая доля растворителя и насыщенность растворителя связями в исследуемом растворе.

Ранее нами опубликованы теоретические основы и некоторые результаты подхода [1, 2], позволяющего на экспериментальном уровне учесть структуру растворителя при обработке рентгенодифракционных данных по исследованию жидких растворов. Представляется интересным использование этого подхода для объектов с сильным маскирующим действием на дифракционные кривые структуры растворителя (большие мольные соотношения растворитель/растворенное вещество, слабая (по отношению к растворителю) рассеивающая способность растворенного вещества).

В качестве объекта исследования нами выбран раствор $\text{LiBr} \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ (298 К). Особенностью системы является наличие слабо рассеивающего иона Li^+ . Получение структурных характеристик ближайшего окружения Li^+ в водных растворах по рентгенодифракционным данным затруднено [3]. В работе [4] проведен анализ литературных данных по исследованию водных растворов электролитов методами рентгеновской дифракции, дифракции нейтронов, молекулярной динамики (МД) и Монте-Карло компьютерного моделирования. Отмечено, что в ряде работ для растворов солей лития в воде получено межъядерное расстояние $\text{Li}-\text{O}$, равное 0.19 нм, с

количеством молекул воды в ближайшем окружении Li^+ , равным 4. Другая же часть авторов приводит среднее расстояние 0.21 нм, с количеством ближайших соседей, равным 6. Сделан вывод, что полученные данные не зависят от метода исследования, однако имеется небольшая зависимость от мольного отношения воды к соли. По результатам рентгенодифракционного исследования водного раствора LiBr в диапазоне концентраций 2.5 - 10 м установлено [3], что количество молекул воды в ближайшем окружении Br^- варьирует от 6.6 до 8.9, а расстояние $\text{Br}-\text{H}_2\text{O}$ – от 3.37 до 3.43 Å. Во всем исследуемом концентрационном интервале не установлено наличия контактов ион-ион.

Кривые интенсивности рассеянного рентгеновского излучения снимались на θ - θ -дифрактометре с горизонтальной поверхности жидкости [5]. Экспериментальную структурную функцию рассчитывали по формуле

$$i(S) = KI_{\text{пол}}(S) - \sum_{i=1}^N n_i [f_i^2(S) + D(S) I_i^{\text{нек}}(S)], \quad (1)$$

где K – коэффициент нормировки (рассчитывался по методу Нормана и Крог-Мо [6, 7]; $S = 4\pi \sin \theta / \lambda$, λ – длина волны MoK_α -излучения ($\lambda = 0.071$ нм); θ – половина угла рассеяния; $I_{\text{пол}}$ – регистрируемая интенсивность, исправленная на поглощение и поляризацию; n_i – количество атомов вида i в стехиометрическом объеме; f_i – атомная амплитуда рассеяния; D – доля некогерентного рассеяния; $I_i^{\text{нек}}$ – интенсивность некогерентного рассеяния.

Таблица 1. Структурные параметры ближнего порядка для раствора $\text{LiBr} \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ при 298 К (r – межчастичные расстояния, N – количество пар атомов)

Расстояние	Li^+-O	Br^--O	$\text{O}-\text{O}$	Li^+-O	$\text{O}-\text{O}$
r , нм	0.22	0.343	0.292	0.41	0.45
N	4.3	5.5	17	14	19

Экспериментальная корреляционная функция рассчитывалась по формуле

$$G(r) = 1 + (2\pi^2 \rho_0 r)^{-1} \times \int_{S_{\min}}^{S_{\max}} Si(S) M(S) \sin(Sr) dS, \quad (2)$$

где r – межъядерное расстояние, $S_{\min}$ и $S_{\max}$ – нижний и верхний пределы экспериментальных данных ($S_{\min} = 3.09$, $S_{\max} = 119.6 \text{ нм}^{-1}$),

$$\rho_0 = \rho \left(\sum_{i=1}^N n_i K_{i\text{эф}} \right)^2, \quad (3)$$

где ρ – плотность стехиометрических единиц (нм^{-3}), $K_{i\text{эф}}$ – эффективное число электронов для атомов вида i ,

$$M(S) = \left[\sum_{i=1}^N n_i f_i^2(0) / \sum_{i=1}^N n_i f_i^2(S) \right] \exp(-bS^2), \quad (4)$$

b – подбираемая постоянная. В работе принималось $b = 0.00005 \text{ нм}$.

На рис. 1 и 2 представлены функции $i(S)$ и $G(r)$ исследуемого раствора. В предположении, что межъядерные расстояния соседних атомов в растворе близки к сумме их кристаллографических радиусов, пик с максимумом при $r = 0.22 \text{ нм}$ интерпретирован нами как расстояние, соответствующее $\text{Li}^+ - \text{O}$; при $r = 0.285 \text{ нм}$ – $\text{O} - \text{O}$; при $r = 0.34 \text{ нм}$ – $\text{Br}^- - \text{O}$. Если принять во внимание, что для водного раствора LiBr не установлено контактов ион–ион вплоть до концентрации 10 м , то пики с максимумами при $r = 0.4$ и 0.45 нм могут быть интерпретированы как соответствующие расстояниям $\text{Li}^+ - \text{O}$ (вторая гидратная сфера катиона) и $\text{O} - \text{O}$ соответственно.

На основе проведенной интерпретации пиков на $G(r)$ рассчитывались теоретические $i(S)$ и $G(r)$:

$$i(S)_{\text{теор}} = 2 \sum_{j=1}^M n_j \sum_{p=1}^{m_j-1} \sum_{q=p+1}^{m_j} f_p f_q \frac{\sin(Sr_{pq})}{Sr_{pq}} \times \exp(-b_{pq}S^2) + \sum_{j=1}^M n_j 4\pi r \times \frac{SR_j \cos(SR_j) - \sin(SR_j)}{S^3} \times \exp(-B_j S^2) \sum_{p=1}^{m_j} \frac{\sin(Sr_p)}{Sr_p} \exp(-b_p S^2) \sum_{i=1}^N n_i f_i, \quad (5)$$

где M – количество видов молекулярных комплексов; n_j – количество молекулярных комплексов вида j ; m_j – количество атомов в молекулярном комплексе вида j ; f_p – атомная амплитуда рас-

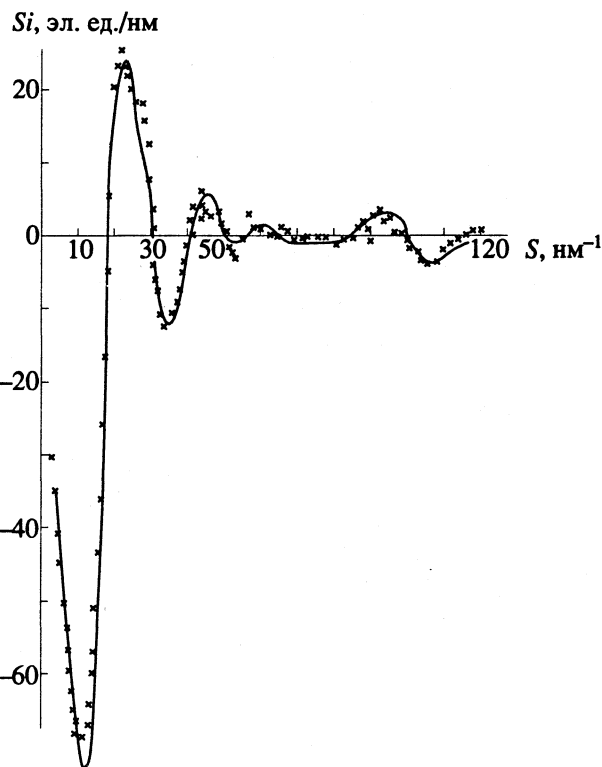


Рис. 1. Экспериментальная (точки) и теоретически полученная (линия) структурная функция водного раствора бромида лития при 298 К.

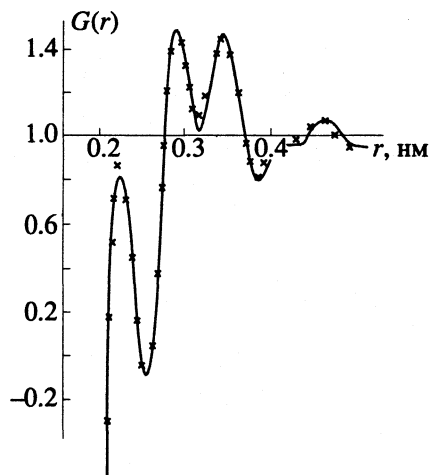


Рис. 2. Экспериментальная (точки) и теоретически полученная (линия) корреляционная функция водного раствора бромида лития при 298 К.

сеяния атома p ; r_{pq} – расстояние между атомами p и q , R_j и B_j – радиус и температурный коэффициент молекулярного комплекса вида j , N – количество видов атомов, n_i – количество атомов вида i в стехиометрической единице.

Выбор наиболее вероятных структурных характеристик для предполагаемой модели ближ-

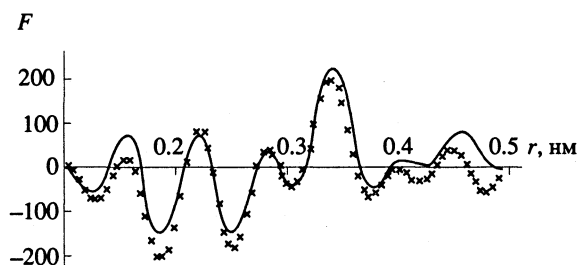


Рис. 3. Экспериментальная (точки) при $\Delta = 0.26$ и теоретически полученная (линия) разностная функция раствор-растворитель водного раствора бромида лития при 298 К.

него порядка исследуемого раствора проводился согласно условию

$$\sum S^3 [i(S) - i(S)_{\text{теор}}]^2 = \min.$$

Результаты расчетов сведены в табл. 1. Как было показано ранее [1], для раствора можно принять

$$i(S)_{\text{III}} - i(S)_{\text{II}} \Delta = i(S)_{\text{I-II}} + i(S)_{\text{I-I}} + i(S)_{\text{II-II}}, \quad (6)$$

где I – растворенное вещество, II – неискаженный растворитель, II' – искажаемый растворитель, III – раствор (в данном случае рассматривается чисто структурное искажение растворителя в растворе – в пределах чувствительности метода), $i(S)_{\text{III}}$ – экспериментальная структурная функция раствора, $i(S)_{\text{II}}$ – экспериментальная структурная функция растворителя, Δ – неискажаемая доля структуры растворителя; $i(S)_{\text{I-II}}$, $i(S)_{\text{I-I}}$, $i(S)_{\text{II-II}}$ – рассчитанные по формуле (5) структурные функции, соответствующие характеристикам, представленным в табл. 1. Решение уравнения (6) осуществлялось по функции $F = [G(r) - 1]4\pi r^2 \rho_0$ посредством варьирования коэффициента Δ от 0 до 1. Достаточно корректное решение (рис. 3)

возможно только при правильной интерпретации пиков на кривой $G(r)$.

Расчеты показывают, что в исследуемом растворе 26% растворителя находится в неискаженном (в структурном отношении) состоянии. На ближайшее окружение ионов (искажаемый растворитель) приходится три связи $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$. В “неискаженном” растворителе на одну молекулу воды приходится в среднем 2.3 связи, что согласуется с данными по исследованию воды МД-методом [8].

Для ионов Li^+ количество молекул воды в ближайшем окружении близко к четырем со средним расстоянием Li^+-O , равным 0.22 нм. В предлагаемой нами интерпретации пиков на $G(r)$ катион имеет вторую координационную сферу, состоящую из 14 молекул воды со средним расстоянием Li^+-O , равным 0.41 нм. Анион, вероятнее всего, в ближайшем окружении имеет шесть молекул воды со средним расстоянием Br^--O , равным 0.343 нм. В исследуемом растворе не установлено наличия контактов Li^+-Br^- .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Валеев А.Х., Виноградов Е.В., Шишкин И.В., Крестов Г.А. // Докл. РАН. 1992. Т. 322. № 6. С. 1099.
2. Валеев А.Х., Виноградов Е.В., Шишкин И.В., Крестов Г.А. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 12. С. 3244.
3. Lawrence R.M., Kruh R.F. // J. Chem. Phys. 1967. V. 47. N. 47. P. 4758.
4. Marcus Y. // Chem. Rev. 1988. V. 88. N. 8. P. 1475.
5. Кузнецов В.В., Тростин В.Н., Крестов Г.А. // Журн. структур. химии. 1983. Т. 24. С. 132.
6. Norman N. // Acta Cryst. 1957. V. 10. N. 5. P. 370.
7. Krogh-Moe // Ibid. 1956. V. 9. P. 951.
8. Geiger A., Stanley H.E. // Phys. Rev. Lett. 1982. V. 49. N. 24. P. 1749.

**ГИДРОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ГИДРАТАЦИИ ИОНОВ
II. ЗАДАЧА СТОКСА О СТАЦИОНАРНОМ ОБТЕКАНИИ
ЗАРЯЖЕННОЙ СФЕРЫ, ПОГРУЖЕННОЙ В ЖИДКОСТЬ
С ПЕРЕМЕННОЙ ВЯЗКОСТЬЮ**

© 1993 г. Ю. В. Гуриков

Агрофизический научно-исследовательский институт, Санкт-Петербург

Поступила в редакцию 20.07.92 г.

Дано строгое решение проблемы Стокса применительно к движению заряженного тела в жидкости с переменной вязкостью с учетом особых реологических свойств слоя жидкости, прилегающего к поверхности заряженного тела. Для модели, в которой вязкость жидкой среды рассматривается как непрерывная функция расстояния от иона, получено выражение, совпадающее с формулой Стокса для подвижности незаряженного тела. Сделан вывод о наличии вокруг ионов поверхности разрыва вязкости.

Проблема взаимодействия ионов с окружающей водной средой остается открытой несмотря на большое количество теоретических и экспериментальных работ с применением методов ЯМР, рассеяния нейтронов, компьютерного моделирования [1, 2]. Существует известное противоречие между термодинамическими моделями, предназначенными для расчета полной энергии гидратации ионов, и кинетическими моделями ионной гидратации, в которых главное внимание обращается на процессы молекулярного обмена между ближайшим окружением иона и более отдаленными слоями. К таким моделям принадлежит молекулярно-кинетическая модель О.Я. Самойлова [3], показавшего, что существуют ионы, которые увеличивают подвижность ближайших к ним молекул воды (отрицательная гидратация). На термодинамическом языке явлению отрицательной гидратации соответствует гипотеза о разрушающем действии ионов на свое ближайшее окружение [4].

Логическим следствием модели Самойлова является вывод об отличии микровязкости ближайшего окружения иона от вязкости невозмущенной среды [5, 6]. Однако при выводе формулы Стокса, при помощи которой можно получить оценки величины локальной вязкости по данным о предельной эквивалентной электропроводности водных растворов электролитов [5], возможная зависимость вязкости водного окружения иона от расстояния во внимание не принимается.

Целью данного сообщения является попытка строгого решения проблемы Стокса для движения заряженной сферы (иона) в среде с переменной вязкостью. Такой анализ является настоящей необходимостью, поскольку термин

“микровязкость” стал общим местом при интерпретации результатов измерений подвижности молекул воды методом ЯМР вблизи активных центров на твердых поверхностях, макромолекулах и биополимерах [7 - 9].

В соответствии с формулой Стокса, подвижность незаряженной сферы радиуса R определяется выражением

$$\varphi = 1/6\pi R\eta_0, \quad (1)$$

где η_0 обозначает вязкость невозмущенной среды. Эта формула вполне удовлетворительно работает в случае нейтральных молекул микроскопических размеров [1, 10].

Картина движения заряженного тела в диэлектрической среде осложняется наличием дополнительных механизмов торможения, обусловленных релаксационными эффектами. Это – диэлектрическое трение, вызываемое отставанием электрических диполей молекул воды, образующих гидратную оболочку иона, от равновесных ориентаций в электрическом поле иона, и релаксационный эффект [1, 11]. Релаксационный механизм торможения связан с нарушением сферической симметрии ионных атмосфер; он исчезает при бесконечном разбавлении и в данной работе рассматриваться не будет.

Можно показать, что вклад диэлектрического трения в торможение велик только в случае ионов достаточно малого радиуса $R < 1.5 \text{ \AA}$ [11]. Чтобы не усложнять последующий анализ, мы не будем учитывать эффект диэлектрического трения. Но это не означает, что ионы не оказывают на структуру диэлектрика, образующего ближайшее окружение иона, какого-либо иного воздействия. Мощное электрическое поле у поверхности иона способно вызвать деформацию диэлектрика

(явление электрострикции), что должно проявиться в изменении реологических свойств в прилегающем к поверхности иона слое диэлектрика. Ниже мы покажем, что около заряженных частиц, движущихся в жидком диэлектрике, образуется достаточно протяженная область ("субстрат") с переменной вязкостью и анизотропией свойств (по аналогии с поверхностными явлениями [12]).

Стационарное движение несжимаемой вязкой жидкости описывается гидродинамическим уравнением баланса локальных сил

$$\frac{\partial \sigma_{\alpha\gamma}}{\partial q_\gamma} = 0, \quad (2)$$

где q_α – радиус-вектор (α – проекции на декартовы оси; по совпадающим индексам подразумевается суммирование). Предполагается, что ион фиксирован в начале координат, поток жидкости (скорость V_α° на бесконечности) направлен по оси z . В уравнении (2)

$$\sigma_{\alpha\beta} = -p_{\alpha\beta} + \sigma'_{\alpha\beta}, \quad (3)$$

– тензор напряжений, $p_{\alpha\beta}$ – тензор давлений, $\sigma'_{\alpha\beta}$ – вязкий тензор. В изотропной среде $p_{\alpha\beta} = p_0 \delta_{\alpha\beta}$, где p_0 – гидростатическое давление ($\delta_{\alpha\beta}$ – символ Кронекера). Вязкий тензор определяется выражением [13]

$$\sigma'_{\alpha\beta} = \eta(r) d_{\alpha\beta},$$

где

$$d_{\alpha\beta} = \frac{\partial V_\alpha}{\partial q_\beta} + \frac{\partial V_\beta}{\partial q_\alpha}$$

и $r = |q|$ – расстояние точки q_α от начала.

Движение жидкости, возмущенное присутствием заряженного тела, будет вполне определено при наложении граничных условий (прилипания) на поверхности тела

$$V_\alpha(q_a)|_{r=R} = 0. \quad (4)$$

Возмущение поля скоростей $V'_\alpha = V_\alpha - V_\alpha^\circ$ в линейном приближении по скорости V_α° запишем в виде

$$V'_\alpha = S(r) V_\alpha^\circ + q(r) e_\alpha (e_\gamma V_\gamma^\circ), \quad (5)$$

где $e_\alpha = q_\alpha/|q|$ – единичный вектор направления с центром в начале координат. Выражение (5) является наиболее общим разложением вектора V'_α по векторам V_α° и e_α .

Условие несжимаемости жидкости $\text{div} \equiv \partial V'_\gamma / \partial q_\gamma = 0$, устанавливает связь между коэффициентами $S(r)$ и $q(r)$

$$S'(r) + q'(r) + 2 \frac{q(r)}{r} = 0.$$

Симметричный тензор давления удобно представить в виде суммы изотропной части и возмущения: $p_{\alpha\beta} = p_0 \delta_{\alpha\beta} + p'_{\alpha\beta}$. Тензор $p'_{\alpha\beta}$ будем искать как линейную функцию скорости V_α° . В изотропной системе симметричный тензор $p'_{\alpha\beta}$ следующим образом выражается через компоненты диады $e_\alpha V_\beta^\circ$ [14]:

$$p'_{\alpha\beta} = f(r) (e_\alpha V_\beta^\circ) \delta_{\alpha\beta} + \psi(r) \pi_{\alpha\beta}, \quad (6)$$

где

$$\pi_{\alpha\beta} = e_\alpha V_\beta^\circ + e_\beta V_\alpha^\circ - \frac{2}{3} (e_\gamma V_\gamma^\circ) \delta_{\alpha\beta}$$

– тензор с нулевым следом.

Первый член в выражении (6) определяет возмущение поля давлений в окрестности заряженного тела; второй включает недиагональные компоненты тензора давлений, исчезающие в невозмущенной жидкости. В задаче об обтекании незаряженного тела недиагональные компоненты тензора давлений считаются тождественно равными нулю [13]. Включение недиагональных компонент отражает специфику задачи об обтекании жидким диэлектриком заряженного тела с учетом особых реологических свойств прилегающего к поверхности тела слоя диэлектрика.

Запишем компоненты тензора $p'_{\alpha\beta}$ в сферических координатах: $\alpha, \beta = r, \varphi, \theta$ (θ – полярный угол)

$$p'_{\alpha\beta} = \begin{pmatrix} p_N & 0 & p_{r\theta} \\ 0 & p_r & 0 \\ p_{\theta r} & 0 & p_\tau \end{pmatrix},$$

где p_N – нормальная составляющая давления

$$p_N = (f + \frac{4}{3} \psi) \cos \theta V_z^\circ;$$

p_r – тангенциальная составляющая

$$p_r = (f - \frac{2}{3} \psi) \cos \theta V_z^\circ$$

и

$$p_{r\theta} = p_{\theta r} = -\psi \sin \theta V_z^\circ.$$

Если $\psi \neq 0$, нормальная и тангенциальная компоненты давления не равны; поэтому можно говорить об определенной аналогии между прилегающим к поверхности заряженного тела слоем диэлектрика и искривленным поверхностным слоем в соответствии с точкой зрения, высказанной в работе [15].

Чтобы найти явный вид функций $f(r)$, $\psi(r)$ и $q(r)$, нужно решить уравнение (2) или

$$\frac{\partial p'_{\alpha\gamma}}{\partial q_\gamma} = \eta(r) \frac{\partial d_{\alpha\gamma}}{\partial q_\gamma} + \eta'(r) e_\gamma d_{\alpha\gamma}. \quad (7)$$

С этой целью применим к векторному уравнению (7) операции rot и div . Это даст два независимых уравнения

$$\{\psi\} = \eta(r) (q''' + 5 \frac{q''}{r} - 2 \frac{q'}{r^2} - 6 \frac{q}{r^3}) - 2\eta'(r) (q'' + 3 \frac{q'}{r} - 2 \frac{q}{r^2}) - \eta''(r) (q' + \frac{q}{r}) \quad (8)$$

и

$$\{f\} = \eta'(r) (\frac{8}{3} q'' + 4 \frac{q'}{r} - \frac{40}{3} \frac{q}{r^2}) + \frac{4}{3} \eta''(r) (q' - 2 \frac{q}{r}), \quad (9)$$

где скобки $\{\}$ определяются следующим образом:

$$\{\psi\} = \psi'' + 2 \frac{\psi'}{r} - 2 \frac{\psi}{r^2}.$$

Для незаряженного тела, движущегося в среде с постоянной вязкостью ($\eta' = \eta'' = \dots = 0$), следует положить $\psi = 0$ [10, 13]; тогда из соотношения (8) получаем дифференциальное уравнение для функции $q(r)$

$$q''' + 5 \frac{q''}{r} - 2 \frac{q'}{r^2} - 6 \frac{q}{r^3} = 0. \quad (10)$$

Это уравнение решается с помощью степенной функции: $q(r) = \text{const} \cdot r^n$. Определяющее уравнение для соотношения (10) выглядит так:

$$n^3 + 2n^2 - 5n - 6 = 0;$$

оно имеет три действительных корня: $n = \{-1, -3, 2\}$. Третий корень можно отбросить, если искать решение, исчезающее на бесконечности. Тогда с учетом граничных условий (4) получим

$$q(r) = \frac{a}{r} + \frac{b}{r^3}, \quad (11)$$

где $a = -\frac{1}{4}R$, $b = \frac{3}{4}R^3$.

В задаче об обтекании заряженного тела необходимо учесть два новых обстоятельства: 1) наличие субстрата с переменной вязкостью ($\eta' \neq 0$); 2) существование отличных от нуля недиагональных компонент тензора давлений ($\psi \neq 0$). Так как оба эффекта обуславливаются общей причиной – наличием электрического заряда на поверхности тела, – функция ψ должна быть пропорциональна производным η' , η'' , ... и обращаться в нуль вместе с ними. Отсюда следует: 1) условие (10) остается в силе и в случае обтекания заряженного тела;

2) функция ψ отлична от нуля и подчиняется дифференциальному уравнению

$$\{\psi\} = -2\eta'(q'' + 3 \frac{q'}{r} - 2 \frac{q}{r^2}) - \eta''(q' + \frac{q}{r}), \quad (12)$$

где функция $q(r)$ определяется выражением (11).

Чтобы получить явное решение уравнений (9) и (12), следует задаться определенной моделью вязкой среды – субстрата. В работе [7] предполагается, что избыточная вязкость $\Delta\eta(r) = \eta(r) - \eta_0$ убывает по степенному закону. Ниже, не конкретизируя вид этой функции, мы получим решение для модели непрерывной вязкости, считая, что избыточная вязкость описывается посредством регулярной непрерывной на всем пространстве $R \leq r < +\infty$ функции.

Однородное уравнение $\{f\} = 0$ имеет два линейно независимых решения: A/r^2 и Br ($A, B = \text{const}$). С помощью метода неопределенных множителей Лагранжа представим исчезающее на бесконечности решение неоднородного уравнения (9) в виде

$$f(r) = -\frac{1}{3} \frac{1}{r^2} \int_{-\infty}^r dr' r'^3 g(r') + \frac{1}{3} r \int_{-\infty}^r dr' g(r'),$$

где функция $g(r)$ – правая часть уравнения (9). Используя прием интегрирования по частям, получим окончательно

$$Rf(r) = -\frac{3}{2} \eta_0 \left(\frac{R}{r}\right)^2 + \Delta\eta(r) \left(3 \left(\frac{R}{r}\right)^2 - 5 \left(\frac{R}{r}\right)^4\right) + \left(\frac{r}{R}\right) \int_{-\infty}^r dr' \Delta\eta(r') \left[15 \left(\frac{R}{r'}\right)^4 - 25 \left(\frac{R}{r'}\right)^6\right]. \quad (13)$$

Аналогичным образом получим решение уравнения (12)

$$R\psi(r) = \frac{3}{2} \Delta\eta(r) \left(\frac{R}{r}\right)^4 + \left(\frac{r}{R}\right) \int_{-\infty}^r dr' \Delta\eta(r') \left[-\frac{9}{2} \left(\frac{R}{r'}\right)^4 + \frac{15}{2} \left(\frac{R}{r'}\right)^6\right]. \quad (14)$$

Рассчитаем теперь силу торможения, действующую на заряженное тело сферической формы в режиме стационарного обтекания, с учетом цилиндрической симметрии задачи по формуле [13]

$$F_\alpha = \int \sigma_{\alpha\gamma} e_\gamma df, \quad (15)$$

где интеграл берется по поверхности сферы радиуса R , $df = 2\pi e_z R^2 \sin\theta d\theta$ – элемент поверхности сферы, $e_z = \cos\theta$. Объемная сила на поверхности тела определяется выражением

$$\sigma_{\alpha\gamma} e_{\gamma} = \left(\frac{3}{2} \eta(r) \frac{R^3}{r^4} - \psi(r) \right) V_z^{\circ} + \\ + \left[\eta(r) \left(3 \frac{R}{r^2} - \frac{9}{2} \frac{R^3}{r^4} \right) - \left(f + \frac{1}{3} \psi \right) e_z^2 \right] V_z^{\circ},$$

которое получается, если выражения (5) и (6) подставить в определение (3). Вычисление интеграла (15) по полярному углу дает тогда

$$F_z = R\eta(R) - \frac{1}{3}R \left(f(R) + \frac{10}{3}\psi(R) \right).$$

Подставив сюда выражения (13) и (14), приходим к неожиданному результату

$$F_z = 6\pi R\eta_0 V_z^{\circ}. \quad (16)$$

Отсюда сразу получаем выражение для подвижности заряженного тела, которое точно совпадает с формулой Стокса для незаряженного тела. Тем самым подвижность иона ϕ в модели непрерывной вязкости определяется объемным значением вязкости и не зависит от значения вязкости на поверхности иона; последняя, таким образом, в принципе не может быть определена из макроскопических измерений электропроводности раствора электролита.

Результат (16) находится в очевидном противоречии с работой [7], но физически понятен: из закона сохранения импульса следует, что сила, действующая со стороны жидкости на обтекаемое ею тело, равна силе, которая действует на произвольную сколь угодно отдаленную замкнутую поверхность вокруг обтекаемого тела [13]. Этот вывод не зависит от конкретного вида функции $\eta(r)$.

Формула (16) находится в кажущемся несогласии с экспериментальными данными по электропроводности растворов электролитов [5]. Самой общей причиной несоответствия следует считать неприменимость континуальной модели вязкости к описанию относительного движения микроскопических частиц – ионов и молекул воды.

Собственные размеры ионов сравнимы (или меньше) пространственных масштабов самоорганизующихся областей локального порядка – беспорядка в трехмерной сетке межмолекулярных связей воды [16, 17]. Воздействуя своим силовым полем на структуру ближайшего водного окружения, различные ионы предпочтительно внедряются в области упорядоченной или разупорядоченной структуры [18] и оказываются, таким образом, в среде с вязкостью, отличной от средней вязкости воды в объеме.

Формальную причину отмеченного выше противоречия мы видим в неприменимости положенной в основу вывода формулы (16) континуальной модели вязкости. Отказ от этой модели равносильен признанию существования на опреде-

ленном расстоянии от иона поверхности разрыва вязкости. Значение вязкости на внутренней обкладке поверхности разрыва с радиусом R_s , равное по определению ($\epsilon > 0$, $\epsilon \rightarrow 0$)

$$\eta_s = \lim_{\epsilon \rightarrow R_s - \epsilon} \eta(r),$$

назовем вязкостью субстрата, в котором вынужденно движется ион (наподобие ледокола в арктических льдах). Наличие области с измененной структурой и, следовательно, вязкостью за пределами первичного гидратного слоя постулируется в трехслойной модели гидратации Фрэнка и Вена [4].

Строгий анализ модели, в которой допускается скачкообразное изменение вязкости на конечном расстоянии от иона, будет темой следующего сообщения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 646 с.
2. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1976. 328 с.
3. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 183 с.
4. Frank H.S., Wen W.-Y. // Disc. Faraday Soc. 1957. N. 24. P. 133.
5. Гуриков Ю.В. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 5. С. 1257.
6. Уэдаира Х. // Там же. 1971. Т. 45. С. 2550.
7. Broersma S. // J. Chem. Phys. 1958. V. 28. P. 1158.
8. Манк В.В., Лебовка Н.И. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса воды в гетерогенных системах. Киев: Наук. думка, 1988. 204 с.
9. Вода в дисперсных системах / Под ред. Б.В. Дерягина, Ф.Д. Овчаренко, Н.В. Чураева М.: Химия, 1989. 288 с.
10. Pau P.C.F., Berg J.O., McMillan W.G. // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 2671.
11. Evans D.F., Tominaga T., Hubbard J.B., Wolynes P.G. // J. Phys. Chem. 1979. V. 83. P. 2669.
12. Рusanов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 с.
13. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Механика сплошных сред. М.: ГИТТЛ, 1953. 788 с.
14. De Groot С., Mazur П. Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1964. 456 с.
15. Рusanов А.И., Куни Ф.М. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. С. 2336.
16. Sasai M., Ohmine I., Ramaswamy R. // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. P. 3045.
17. Stanley H.E., Teixeira J. // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. P. 3404.
18. Вдовенко В.М., Гуриков Ю.В., Легин Е.К. // Журн. структур. химии. 1969. Т. 10. С. 576.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.8:536.6:532.14

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ В N-МЕТИЛПИРРОЛИДОНЕ

III. ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ИОДИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 1993 г. В. А. Василев, А. Н. Новиков

Новомосковский филиал Московского химико-технологического института им. Д.И. Менделеева

Поступила в редакцию 01.09.92 г.

Калориметрическим и пикнометрическим методами при 298.15 К измерены теплоемкость C_p и плотность ρ растворов иодидов щелочных металлов (MeI) в N-метилпирролидоне (МП). Рассчитаны стандартные значения парциальных мольных теплоемкостей $\bar{C}_{p2}^\circ$ и объемов $\bar{V}_2^\circ$ MeI в МП при 298.15 К. Установлены линейные зависимости C_p и ρ растворов MeI–МП от порядкового номера Me в периодической системе, а также линейные зависимости $\bar{C}_{p2}^\circ$ ($\bar{V}_2^\circ$) MeI в МП от соответствующих значений в воде.

Термохимические и объемные свойства растворов электролитов представляют большой научный и практический интерес. Наряду с другими термодинамическими характеристиками они могут использоваться для изучения характера и особенностей взаимодействий, имеющих место при образовании таких растворов. Исследование растворов на основе N-метилпирролидона (МП) актуально в связи с перспективами его использования в различных отраслях промышленности, в том числе и в производстве химических источников тока.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Теплоемкость растворов измеряли на калориметрической установке ЛКБ 8700 [1] с погрешностью не более 0.002 Дж/(г К). Плотность растворов исследовали пикнометрическим методом повышенной точности с погрешностью не более 0.00002 г/см³ [2].

В работе использовали МП квалификации “ч”. Образцы МП после высушивания в течение нескольких часов над прокаленным карбонатом калия перегоняли под вакуумом, затем выдерживали несколько суток над прокаленными молекулярными ситами марки “4А” и подвергали двукратной перегонке под вакуумом. Содержание воды в используемом растворителе, определенное по методу Фишера, не превышало 0.01 - 0.02 масс. %. Величины показателя преломления и плотности МП согласуются с надежными литературными данными.

Использованные в работе соли NaI, KI, CsI квалификации “ос. ч.”, RbI квалификации “х. ч.” с общим содержанием примесей не более 0.008 масс. % дополнительной очистке не подвергали. Соли высушивали под вакуумом при 353 - 363 К в течение 8 - 10 ч.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты измерений C_p и ρ представлены в табл. 1. Погрешность охарактеризована большим из двух значений: или значением суммарной погрешности всех стадий измерения данного свойства, или погрешностью прямого измерения при 95%-ной надежности. Анализ значений C_p и ρ изоляльных растворов MeI–МП (Me = Na, K, Rb, Cs) показал их соответствие ранее установленной [3] приближенной линейной зависимости вида

$$C_p(\rho) = az + b, \quad (1)$$

где z – порядковый номер Me в периодической системе, a , b – коэффициенты, постоянные при данной концентрации. Установленные зависимости (рис. 1, 2) использованы нами для оценки отсутствующих в литературе значений C_p и ρ растворов гигроскопичной соли LiI при 298.15 К. Результаты расчетов представлены в табл. 2. Как следует из табл. 2, для C_p при концентрациях выше 0.25 моль/кг МП расчетный метод дает невысокую, пригодную лишь для прикладных целей точность; для ρ во всем интервале концентраций результаты расчетов ввиду их большой погрешности применимы только для практических целей.

Таблица 1. Средние значения теплоемкости (C_p , Дж/(г К)) и плотности (ρ , г/см³) растворов MeI в МП при 298.15 К и различных концентрациях (m , моль/(кг МП))

m	C_p	m	$\rho \pm 2 \times 10^{-5}$	m	C_p	m	$\rho \pm 2 \times 10^{-5}$
NaI				KI			
0.0000	1.7526 ± 0.0020	0.0000	1.02800	0.4001	1.6928 ± 0.0020	0.4003	1.07885
0.0500	1.7432 ± 0.0020	0.0499	1.03413	0.4997	1.6816 ± 0.0020	0.4999	1.09105
0.1000	1.7352 ± 0.0020	0.1001	1.04021	0.6000	1.6701 ± 0.0020	0.7501	1.12116
0.1503	1.7270 ± 0.0020	—	—	RbI			
0.2000	1.7204 ± 0.0020	0.1999	1.05209	0.0500	1.7394 ± 0.0020	0.0499	1.03667
0.2501	1.7126 ± 0.0020	—	—	0.1000	1.7262 ± 0.0020	0.0999	1.04524
0.2979	1.7064 ± 0.0020	0.3002	1.06389	0.1500	1.7136 ± 0.0021	0.1500	1.05370
0.4999	1.6809 ± 0.0020	0.5003	1.08702	0.2000	1.7027 ± 0.0020	0.2002	1.06217
0.7499	1.6543 ± 0.0020	0.7501	1.11513	0.2500	1.6910 ± 0.0020	0.2500	1.07049
1.0000	1.6324 ± 0.0023	0.9994	1.14247	0.3000	1.6821 ± 0.0020	0.3000	1.07881
1.4997	1.5973 ± 0.0028	1.5006	1.19535	0.5001	1.6415 ± 0.0020	0.5003	1.11150
KI				0.7501	1.6015 ± 0.0020	0.7505	1.15123
0.0499	1.7416 ± 0.0020	0.0493	1.03447	1.0002	1.5645 ± 0.0020	0.9996	1.18966
0.0999	1.7334 ± 0.0020	0.1003	1.04109	CsI			
0.1501	1.7264 ± 0.0020	0.1503	1.04749	0.0498	1.7357 ± 0.0020	0.0501	1.03885
0.1999	1.7186 ± 0.0020	0.2001	1.05381	0.1002	1.7190 ± 0.0020	0.1000	1.04953
0.2498	1.7103 ± 0.0020	—	—	0.1497	1.7030 ± 0.0020	0.1498	1.06009
0.2999	1.7023 ± 0.0020	0.3001	1.06640	0.2001	1.6867 ± 0.0020	0.2003	1.07069
				0.2504	1.6706 ± 0.0020	0.2505	1.08113

Таблица 2. Рассчитанные значения теплоемкости (C_p , Дж/(г К)) и плотности (ρ , г/см³) растворов иодида лития в МП при 298.15 К и различных концентрациях (m , моль/(кг МП))

m	C_p	ρ
0.05	1.745 ± 0.001	1.0330 ± 0.0002
0.10	1.739 ± 0.001	1.0380 ± 0.0004
0.15	1.733 ± 0.001	1.0429 ± 0.0007
0.20	1.728 ± 0.002	1.0478 ± 0.0009
0.25	1.724 ± 0.003	—
0.5	1.70 ± 0.01	1.068 ± 0.002
0.75	1.67 ± 0.02	1.092 ± 0.005
1.0	1.65 ± 0.02	1.11 ± 0.007
1.5	1.62 ± 0.05	1.16 ± 0.01

На основании экспериментальных данных о C_p и ρ , а также рассчитанных значений C_p растворов LiI в МП были вычислены кажущиеся молярные теплоемкости Φ_c и объемы Φ_v MeI в растворах МП при 298.15 К (рис. 3). Значения погрешности $\Delta\Phi$ рассчитаны по методике [4]. Для нахождения стандартных парциальных молярных величин MeI

в МП $\bar{C}_{p2}^\circ = \Phi_c^\circ$ и $\bar{V}_2^\circ = \Phi_v^\circ$, соответствующих состоянию бесконечно разбавленного раствора, зависимости $\Phi_c(\Phi_v) = f(m^{1/2})$ аппроксимированы уравнениями вида

$$\Phi = \Phi^\circ + \sum_1^n a_n (m^{1/2})^n, \quad (2)$$

где a_n — эмпирические коэффициенты. Расчет выполнен на ЭВМ с учетом статистического веса точек, зависящего от погрешности $\Delta\Phi$. Значения $\bar{C}_{p2}^\circ$ и $\bar{V}_2^\circ$ MeI в МП приведены в табл. 3.

Сопоставление полученных данных о $\bar{C}_{p2}^\circ$ ($\bar{V}_2^\circ$) MeI в МП с литературными данными о $\bar{C}_{p2}^\circ$ ($\bar{V}_2^\circ$) в воде [5, 6] показало наличие линейных корреляций, проходящих через начало координат (рис. 4). Линейность зависимости $\bar{V}_2^\circ(\text{МП}) = f(\bar{V}_2^\circ(\text{H}_2\text{O}))$ соблюдается хорошо, а разброс точек для $\bar{C}_{p2}^\circ(\text{МП}) = f(\bar{C}_{p2}^\circ(\text{H}_2\text{O}))$ не превышает погрешности определения $\bar{C}_{p2}^\circ$. Обработка этих за-

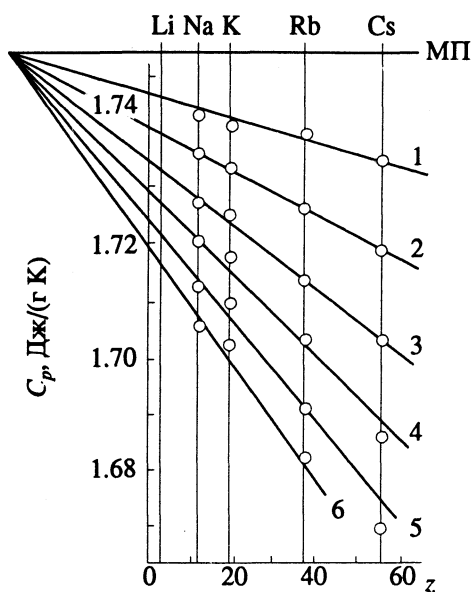


Рис. 1. Теплоемкость растворов MeI в МП в зависимости от порядкового номера металла при 298.15 K и различных значениях z , моль/(кг МП): 1 – 0.05, 2 – 0.1, 3 – 0.15, 4 – 0.2, 5 – 0.25, 6 – 0.3.

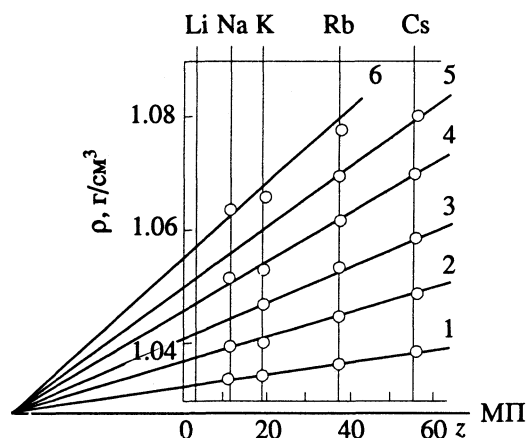


Рис. 2. Плотность растворов MeI в МП при 298.15 K в зависимости от порядкового номера металла, 1 – 6 – см. рис. 1.

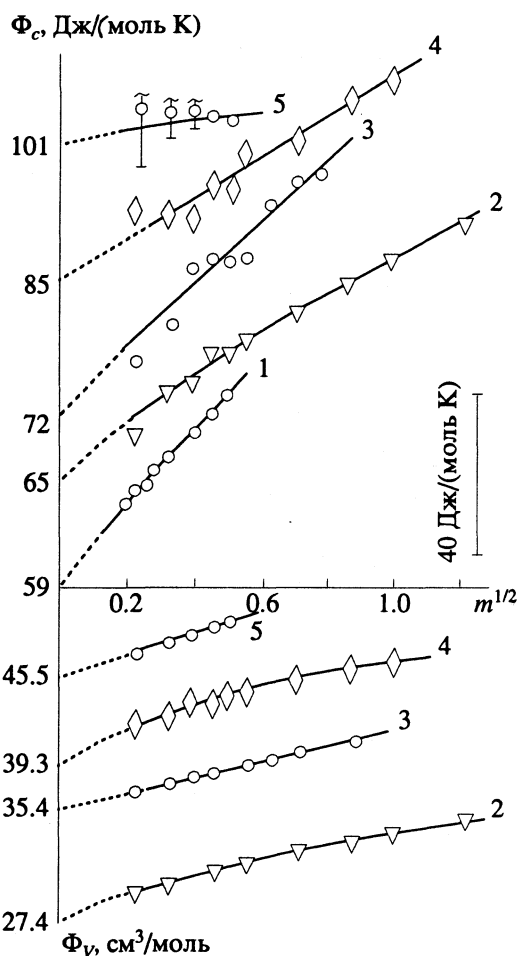


Рис. 3. Концентрационные зависимости кажущихся мольных теплоемкости Φ_c и объема Φ_v MeI в растворе МП при 298.15 K; Me: 1 – Li, 2 – Na, 3 – K, 4 – Rb, 5 – Cs.

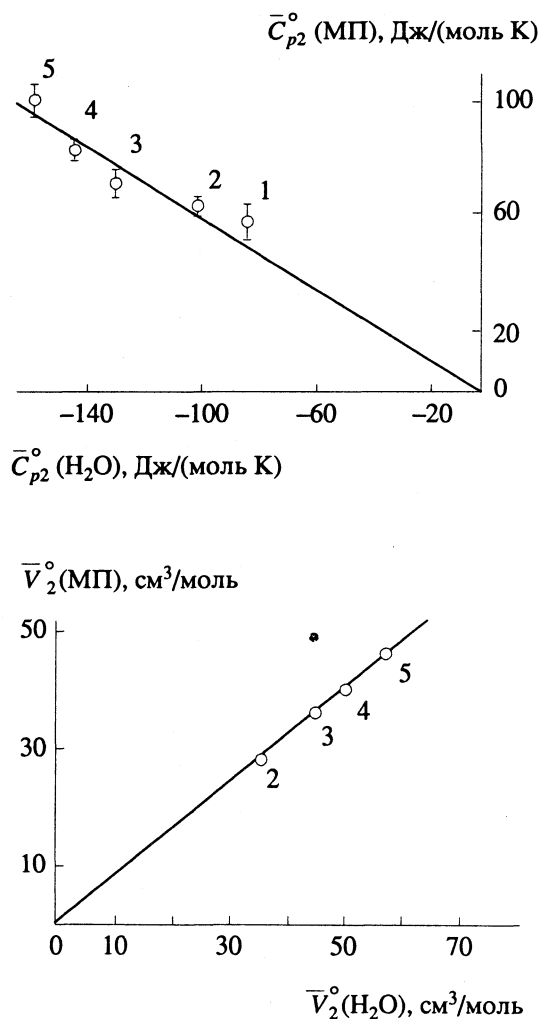


Рис. 4. Зависимости $\bar{C}_{p2}^\circ$ и $\bar{V}_2^\circ$ MeI в МП от $\bar{C}_{p2}^\circ$ и $\bar{V}_2^\circ$ MeI в H₂O, 1 – 5 – см. рис. 3.

Таблица 3. Стандартные парциальные мольные теплоемкости $\bar{C}_{p2}^{\circ}$ и объемы $\bar{V}_2^{\circ}$ иодидов щелочных металлов в МП и в воде при 298.15 К

MeI	$\bar{C}_{p2}^{\circ}$, Дж/(моль К)			$\bar{V}_2^{\circ}$, см ³ /моль		
	МП (опыт)	МП (3)	H ₂ O [5]	МП (опыт)	МП (4)	H ₂ O [6]
LiI	59 ± 6*	50 ± 5	-83.7 ± 4	—	27.8 ± 0.3**	35.4 ± 0.3
NaI	65 ± 3**	62 ± 4	-102.7 ± 2	27.4 ± 0.2**	27.4 ± 0.2	35.0 ± 0.3
KI	72 ± 6	78 ± 4	-129.7 ± 2	35.4 ± 0.2**	35.4 ± 0.2	45.2 ± 0.3
RbI	85 ± 3**	87 ± 5	-144.3 ± 4	39.3 ± 0.2**	39.4 ± 0.3	50.3 ± 0.3
CsI	101 ± 6**	96 ± 5	-159.0 ± 4	45.5 ± 0.4**	45.1 ± 0.5	57.5 ± 0.3

* Расчет по данным табл. 2.

** Рекомендуемые значения; для LiI и KI рекомендуемые значения $\bar{C}_{p2}^{\circ}$ соответственно равны 55 ± 6 и 74 ± 5 Дж/(моль К).

висимостей на ЭВМ с учетом статистического веса точек приводит к следующим выражениям:

$$\bar{C}_{p2}^{\circ}(\text{МП}) = -0.602 \bar{C}_{p2}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}), \quad r = 0.998, \quad (3)$$

$$\bar{V}_2^{\circ}(\text{МП}) = 0.784 \bar{V}_2^{\circ}(\text{H}_2\text{O}), \quad r = 0.999, \quad (4)$$

где r — коэффициент корреляции.

Расчет значений $\bar{V}_2^{\circ}$ (МП) по уравнению (4) дает хорошее согласие с экспериментальными результатами, что, с одной стороны, позволяет рекомендовать последние для дальнейшего использования, а с другой — определить значение $\bar{V}_2^{\circ}$ (МП) иодида лития (см. табл. 3). Как следует из рис. 4 и табл. 3, значения $\bar{C}_{p2}^{\circ}$ для растворов NaI, RbI и CsI в МП, рассчитанные на основании экспериментальных данных, удовлетворительно соответствуют уравнению (3), в то время как для растворов LiI и KI наблюдается несколько худшее соответствие. В последних двух случаях в качестве рекомендуемых приняты (с округлением

до ±(0.5 - 1) Дж/(моль К) в “пользу” экспериментальных данных) средние арифметические значения из представленных в табл. 3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Медведев В.А., Ефимов М.Е. // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. № 5. С. 1324.
2. Капустинский А.Ф., Стаханова М.С., Василев В.А. // Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. 1960. № 12. С. 2082.
3. Василев В.А. Термодинамические свойства и природа двух- и трехкомпонентных водных растворов галогенидов металлов: Дис. ... докт. хим. наук. М.: МХТИ, 1980. 364 с.
4. Михайлин Б.В. Теплоемкость и плотность индивидуальных и смешанных водных растворов бромидов некоторых металлов: Дис. ... канд. хим. наук. М.: МХТИ, 1983. 204 с.
5. Василев В.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1979. Т. 22. № 10. С. 1219.
6. Василев В.А. // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 4. С. 952.

УДК 541.8:536.7:536.6:532.14

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ В N-МЕТИЛПИРРОЛИДОНЕ

IV. СТАНДАРТНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ПАРЦИАЛЬНЫХ МОЛЬНЫХ ТЕПЛОЕМКОСТЕЙ И ОБЪЕМОВ ИОНОВ

© 1993 г. В. А. Василев, А. Н. Новиков

Новомосковский филиал Московского химико-технологического института им. Д.И. Менделеева

Поступила в редакцию 01.09.92 г.

Предложены и обоснованы системы ионных составляющих $\bar{C}_{p,i}^{\circ}$ и $\bar{V}_i^{\circ}$ стандартных парциальных молярных теплоемкостей $\bar{C}_{p2}^{\circ}$ и объемов $\bar{V}_2^{\circ}$ электролитов в N-метилпирролидоне (МП). Рассчитаны значения $\bar{C}_{p,i}^{\circ}$ и $\bar{V}_i^{\circ}$ для ионов Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , I^- в растворах МП при 298.15 К.

Нахождение стандартных значений теплоемкости $\bar{C}_{p,i}^{\circ}$ и объема $\bar{V}_i^{\circ}$ ионов в растворах представляет большой теоретический и определенный прикладной интерес. Однако эта задача не решена окончательно даже для случая водных растворов при стандартной температуре – здесь имеется более десяти шкал величин $\bar{C}_{p,i}^{\circ}$ и $\bar{V}_i^{\circ}$, нередко сильно различающихся между собой (см., например, [1, 2]). Принципиальные вопросы разделения величин $\bar{C}_{p2}^{\circ}$ и $\bar{V}_2^{\circ}$, относящихся к электролиту в целом, на ионные составляющие рассмотрены в [3]. В последнее время делаются попытки [4] нахождения $\bar{C}_{p,i}^{\circ}$ и $\bar{V}_i^{\circ}$ для растворов с неводными растворителями. Что касается растворов электролитов в МП, то шкалы ионных составляющих $\bar{C}_{p,i}^{\circ}$ и $\bar{V}_i^{\circ}$, насколько нам известно, отсутствуют.

В данной работе сделана попытка разработать такие шкалы. Оказалось, что установленные нами ранее [5] корреляции $\bar{C}_{p2}^{\circ}(\text{МП}) = f(\bar{C}_{p2}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}))$ и $\bar{V}_2^{\circ}(\text{МП}) = f(\bar{V}_2^{\circ}(\text{H}_2\text{O}))$ можно распространить на ионные составляющие:

$$\bar{C}_{p,i}^{\circ}(\text{МП}) = -0.602 \bar{C}_{p,i}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}), \quad (1)$$

$$\bar{V}_i^{\circ}(\text{МП}) = 0.784 \bar{V}_i^{\circ}(\text{H}_2\text{O}). \quad (2)$$

Значения $\bar{C}_{p,i}^{\circ}(\text{H}_2\text{O})$ и $\bar{V}_i^{\circ}(\text{H}_2\text{O})$ заимствованы из [6, 7]. По уравнениям (1) и (2) были определены стандартные значения $\bar{C}_{p,\text{I}}^{\circ} = 44 \pm 3$ Дж/(моль К) и $\bar{V}_{\text{I}}^{\circ} = 24.2 \pm 0.2$ см³/моль для иодид-иона в МП, а затем на основании данных о $\bar{C}_{p2}^{\circ}$ и $\bar{V}_2^{\circ}$ для иодидов

щелочных металлов MeI в МП [5] и положения о том, что эти величины аддитивно складываются из ионных составляющих $\bar{C}_{p,i}^{\circ}$ и $\bar{V}_i^{\circ}$, были найдены значения $\bar{C}_{p,\text{Me}^+}^{\circ}$ и $\bar{V}_{\text{Me}^+}^{\circ}$. Графическая иллюстрация зависимостей (1) и (2) представлена на рис. 1 и 2.

Для определения значения $\bar{C}_{p,\text{I}^-}^{\circ}$ был также использован метод, предложенный в работе [8] и опирающийся на представления о гипотетическом ионном растворе. Из уравнения

$$C_p = az + b, \quad (3)$$

рассмотренного в [5] и отражающего зависимость теплоемкости изомолярных растворов

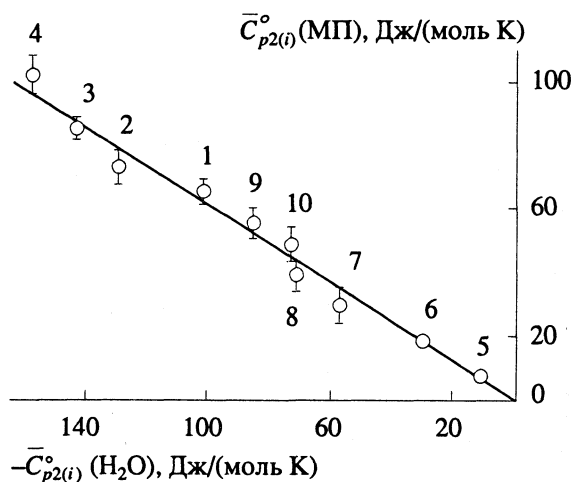


Рис. 1. Зависимость $\bar{C}_{p2}^{\circ}$ и $\bar{C}_{p,i}^{\circ}$ MeI и Me^+ , I^- в МП от $\bar{C}_{p2}^{\circ}$ и $\bar{C}_{p,i}^{\circ}$ MeI и Me^+ , I^- в H_2O ; 1 – NaI, 2 – KI, 3 – RbI, 4 – CsI, 5 – Li^+ , 6 – Na^+ , 7 – K^+ , 8 – Rb^+ , 9 – Cs^+ , 10 – I^- .

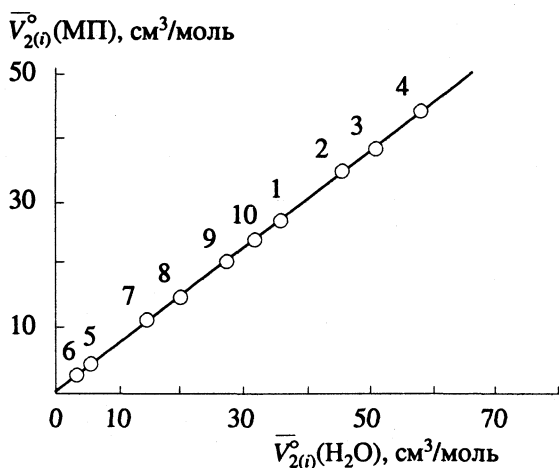


Рис. 2. Зависимость $\bar{V}_2^\circ$ и $\bar{V}_i^\circ$ MeI и Me^+ , I⁻ в МП от $\bar{V}_2^\circ$ и $\bar{V}_i^\circ$ MeI и Me^+ , I⁻ в H_2O ; 1 - 10 - см. рис. 1.

MeI в МП от порядкового номера металла Me в периодической системе (z), следует, что при $z = 0$ значение $b = C_p$, где C_p - теплоемкость раствора, "содержащего" только анионы (в нашем случае иодид-ионы). На основании уравнения (3) были определены значения C_p гипотетического ионного раствора I⁻-МП, затем рассчитаны кажущиеся молярные теплоемкости $\Phi_{c,I}$ иодид-иона в МП (рис. 3) и экстраполяцией к бесконечному разбавлению с использованием уравнения

$$\Phi_{c,I} = \Phi_{c,I}^\circ + Am^{1/2} + Bm, \quad (4)$$

коэффициенты которого рассчитаны на ЭВМ ($A = 133$, $B = 64$), найдено стандартное значение $\bar{C}_{p,I}^\circ = \Phi_{c,I}^\circ = 55 \pm 8$ Дж/(моль К). Его сопоставление с найденным по уравнению (1) 44 ± 3 Дж/(моль К) дает основание принять в качестве опорного значение $\bar{C}_{p,I}^\circ = 47 \pm 5$ Дж/(моль К).

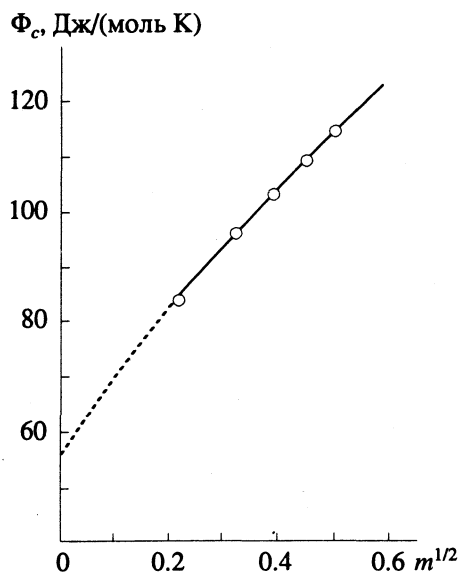


Рис. 3. Концентрационная зависимость кажущихся молярных теплоемкостей иодид-иона в растворе МП при 298.15 К.

Стандартные значения $\bar{C}_{p,i}^\circ$ (МП) и $\bar{V}_i^\circ$ (МП), рассчитанные из экспериментальных данных на основании принципа аддитивности и по уравнениям (1) и (2), приведены в табл. 1. Из нее следует, что значения $\bar{V}_i^\circ$ (МП), найденные обоими способами, хорошо согласуются между собой. Что касается $\bar{C}_{p,i}^\circ$ (МП), то аналогичное сопоставление приводит к удовлетворительному соответствию данных для ионов Li^+ , Na^+ , Rb^+ и Cs^+ . Для иона K^+ наблюдается некоторое расхождение значений $\bar{C}_{p,K^+}^\circ$ (МП) (27 и 34 Дж/(моль К)). Значение 27 Дж/(моль К) характеризуется погрешностью, по-видимому, не меньшей, чем для $\bar{C}_{p,K^+}^\circ(\text{H}_2\text{O})$, т.е. ± 2 Дж/(моль К) [6]. Поэтому в качестве реко-

Таблица 1. Стандартные значения парциальных молярных теплоемкостей $\bar{C}_{p,i}^\circ$ и объемов $\bar{V}_i^\circ$ ионов щелочных металлов и иодид-иона в МП и в H_2O при 298.15 К

Ион	$\bar{C}_{p,i}^\circ$, Дж/(моль К)		H_2O [6]	$\bar{V}_i^\circ$, см³/моль		H_2O [7]
	МП(опыт)	МП(1)		МП(опыт)	МП(2)	
I ⁻	$47 \pm 5^*$	44 ± 3	-73.2 ± 5	$24.2 \pm 0.2^*$	24.2 ± 0.2	30.9 ± 0.2
Li ⁺	$8 \pm 2^*$	6 ± 3	-10.5 ± 4	$3.6 \pm 0.2^*$	3.5 ± 0.2	4.5 ± 0.2
Na ⁺	$18 \pm 1^*$	18 ± 1	-29.3 ± 2	$3.2 \pm 0.1^*$	3.2 ± 0.1	4.1 ± 0.1
K ⁺	27 ± 2	34 ± 1	-56.5 ± 2	$11.2 \pm 0.1^*$	11.2 ± 0.1	14.3 ± 0.1
Rb ⁺	$38 \pm 5^*$	43 ± 3	-71.1 ± 4	$15.1 \pm 0.2^*$	15.2 ± 0.2	19.4 ± 0.2
Cs ⁺	$54 \pm 5^*$	52 ± 3	-85.8 ± 4	$21.3 \pm 0.6^*$	20.9 ± 0.2	26.6 ± 0.2

* Рекомендуемые значения; для иона K^+ рекомендуемое значение $\bar{C}_p^\circ = 29 \pm 5$ Дж/(моль К).

мендуемого значения $\bar{C}_{p,K^+}^\circ$ (МП) принимаем 29 Дж/(моль К), т.е. “верхний предел” величины, найденной из экспериментальных данных. Это значение с погрешностью до 5 Дж/(моль К) соответствует полученному по уравнению (1). Рекомендуемые значения $\bar{C}_{p,i}^\circ$ (МП) и $\bar{V}_i^\circ$ (МП) для других ионов представлены в табл. 1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мищенко К.П., Пономарева А.М. // Журн. физ. химии. 1952. Т. 26. № 7. С. 998.
2. Criss C.M., Cobble I.M. // J. Amer. Chem. Soc. 1964. V. 86. N 24. P. 5385.
3. Воробьев А.Ф., Дракин С.И. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 2. С. 515.
4. Козлов И.Л., Новоселов Н.П. // Там же. 1988. Т. 62. № 1. С. 219.
5. Василев В.А., Новиков А.Н. // Там же. 1993. Т. 67. № 7. С. 1387.
6. Василев В.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1979. Т. 22. № 10. С. 1219.
7. Василев В.А. // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 4. С. 952.
8. Василев В.А. Термодинамические свойства и природа двух- и трехкомпонентных водных растворов галогенидов металлов: Дис. ... докт. хим. наук. М.: МХТИ, 1980. 364 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.8:536.7:548.315

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ В N-МЕТИЛПИРРОЛИДОНЕ

V. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СОЛЬВАТАЦИЯ ИОНОВ

© 1993 г. В. А. Василев, А. Н. Новиков

Новомосковский филиал Московского химико-технологического института им. Д.И. Менделеева

Поступила в редакцию 01.09.92 г.

На основании полученных ранее стандартных значений парциальных мольных теплоемкости $\bar{C}_{p,i}^\circ$ и объема $\bar{V}_i^\circ$ ионов щелочных металлов и иодид-иона в N-метилпирролидоне (МП) рассчитаны координационные числа ионов Li^+ , K^+ , Rb^+ и I^- в МП при 298.15 К. Предложена система радиусов ионов в растворе МП.

Взаимодействие растворенного вещества с растворителем, а также наличие у растворителя собственной структуры приводят к определенному строению образовавшегося раствора. Одной из количественных характеристик растворов электролитов является число молекул растворителя в первой сольватной оболочке иона, т.е. его координационное число (КЧ).

Представляет интерес расчет КЧ ионов в растворах по данным об их теплоемкости и объемных свойствах. На связь теплоемкости ионов в растворе с их КЧ, видимо, одними из первых обратили внимание Спеддинг и Джонс [1], а также С.И. Дракин с сотр. [2].

Для расчета КЧ ионов в растворах МП мы использовали уравнения, предложенные в работе [3] и представляющие попытку теоретической интерпретации величин изменения теплоемкости и объема иона при сольватации через такие характеристики иона, как заряд (e), координационное число (n_i) и радиус иона в растворе ($r_{\text{solv},i}$):

$$\bar{C}_{p,i}^\circ = C_p - Aen_i/r_{\text{solv},i} - Br_{\text{solv},i}, \quad (1)$$

$$\bar{V}_i^\circ = 4/3\pi(10^{-7}r_{\text{solv},i})^3N - A'e^2n_i/r_{\text{solv},i} + B'r_{\text{solv},i}, \quad (2)$$

где A , B , A' , B' – эмпирические коэффициенты, 10^{-7} – множитель для перехода от нм к см, N – число Авогадро, C_p – собственная теплоемкость иона в растворе, в случае одноатомных ионов $C_p = (5/2)R$ (R – универсальная газовая постоянная).

В настоящее время, видимо, можно считать доказанным [3 - 7], что радиус ионов изменяется при их переходе из кристалла ($r_{\text{кр},i}$) в раствор ($r_{\text{solv},i}$). Несовпадение $r_{\text{кр},i}$ и $r_{\text{solv},i}$ можно объяснить следующим образом [5]. В кристалле, где имеет место сильное взаимодействие ионов, происходят некоторое сжатие положительного иона (в результате отталкивания его электронов от соседних анионов) и увеличение размера отрицательного иона (под влиянием притяжения его электронов сосед-

ними катионами). В растворах силовые поля значительно слабее, чем в кристаллах. Это должно приводить к следующим соотношениям:

$$\text{для катионов } r_{\text{solv},i} > r_{\text{кр},i},$$

$$\text{для анионов } r_{\text{solv},i} < r_{\text{кр},i}.$$

На наш взгляд, система радиусов ионов в водных растворах [8], в которой для катионов $r_{\text{solv},i} = r_{\text{кр},i} + 0.023$ нм и для анионов $r_{\text{solv},i} = r_{\text{кр},i} - 0.023$ нм, где $r_{\text{кр},i}$ – кристаллохимический радиус иона по Гольдшмидту, применима и для растворов в N-метилпирролидоне (МП), так как электростатическое воздействие на ионы молекул МП и H_2O , видимо, одного порядка (МП и H_2O по своим диэлектрическим свойствам относятся к группе ионизирующих растворителей) и значительно более слабое, чем воздействие соседних ионов в кристаллах.

Для нахождения эмпирических коэффициентов A , B , A' и B' мы подставили в уравнения (1) и (2) значение $n_{\text{Na}^+} = 4$ для МП (по данным [9]) и принятое нами, исходя из стерических соображений и учета критерия устойчивости¹ [10], значение $n_{\text{Cs}^+} = 6$. Литературные данные [12] о n_{Li^+} для решения указанной задачи мы не использовали, во-первых, ввиду меньшей надежности значений $\bar{C}_{p,\text{Li}^+}^\circ$ и $\bar{V}_{\text{Li}^+}^\circ$, так как они определены нами расчетным путем; во-вторых, вследствие возможного “разброса” получаемых данных о n_{Li^+} (см. ниже). Получены следующие значения эмпирических коэффициентов: $A = 1.826$, $B = -476.3$, $A' = 0.314$, $B' = 75.3$.

¹ В данном случае он равен $r_{\text{solv},\text{Cs}^+}/r_{\text{МП}} = 0.67$, где $r_{\text{МП}} = 0.280$ нм – значение радиуса молекулы МП (по данным [11]).

Таблица 1. Результаты расчета координационных чисел (n_i) ионов в МП при 298.15 К

Ион	Li ⁺	K ⁺	Rb ⁺	I ⁻
По данным о $\bar{C}_{p,i}^\circ (\pm 1)$	3.3 - 3.5	5.5 - 5.8	5.9 - 6.2	7.0 - 7.5
По данным о $\bar{V}_i^\circ (\pm 0.1)$	2.1 - 2.2	5.0 - 5.1	5.8 - 6.0	6.1 - 6.5
Рекомендуемое значение		5	6	6

Для растворов МП (в отличие от водных растворов) коэффициент $B < 0$, т.е. член $B r_{\text{sol},i}$ принимает положительное значение, что находит свое объяснение: МП – менее структурированная жидкость [13, 14], чем вода, поэтому ионы, видимо, не нарушают структуру МП (в отличие от воды), а напротив, стабилизируют ее.

С помощью уравнений (1) и (2), используя данные о $\bar{C}_{p,i}^\circ$ и $\bar{V}_i^\circ$ [15], мы рассчитали n_i ионов Li⁺, K⁺, Rb⁺, I⁻ (табл. 1); разброс значений n_i обусловлен погрешностью величин $\bar{C}_{p,i}^\circ$ и $\bar{V}_i^\circ$ опорных ионов Na⁺ и Cs⁺. Анализ чисел сольватации, полученных на основании теплоемкостных и объемных свойств, показывает их согласованность и позволяет с учетом погрешностей расчета принять рекомендуемые значения n_i . Полученные значения координационных чисел n_i представляются нам реальными и соответствуют, кроме значения $n = 2$ для иона Li⁺, критерию устойчивости $r_{\text{sol},i}/r_{\text{МП}}$ [10]. Что касается координационного числа иона Li⁺ в МП, пока нельзя сделать однозначного заключения о его величине. С одной стороны, значение, найденное нами по данным о $\bar{C}_{p,\text{Li}^+}^\circ$, в пределах погрешности совпадает с $n_{\text{Li}^+} = 4$ [12]. С другой стороны, значение $n_{\text{Li}^+} = 2$ найдено на основе данных об объемных свой-

ствах с малой погрешностью (± 0.1). Возможно, все-таки $n_{\text{Li}^+} = 4$ (тем более это соответствует критерию устойчивости $r_{\text{sol},\text{Li}^+}/r_{\text{МП}} = 0.36$ [10]), а значение $n_{\text{Li}^+} = 2$ является отражением неэквивалентности двух молекул МП из четырех окружающих ион Li⁺ по отношению к двум другим.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Spedding F.H., Jones K.C. // J. Phys. Chem. 1966. V. 70. N. 8. P. 2450.
2. Дракин С.И., Лантухова Л.В., Каранетьянц М.Х. // Журн. физ. химии. 1967. Т. 41. № 1. С. 98.
3. Василев В.А. Термодинамические свойства и природа двух- и трехкомпонентных водных растворов галогенидов металлов: Дис. ... докт. хим. наук. М.: МХТИ, 1980. 364 с.
4. Latimer W.M., Pitzer K.S., Slansky C.M. // J. Chem. Phys. 1939. V. 7. N. 2. P. 108.
5. Капустинский А.Ф., Дракин С.И., Якушевский Б.М. // Журн. физ. химии. 1953. Т. 27. № 3. С. 433.
6. Glueckauf E. // Trans. Faraday Soc. 1965. V. 61. N. 5. P. 914.
7. Крестов Г.А., Зверев В.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1970. Т. 13. № 11. С. 1581.
8. Василев В.А. // Там же. 1979. Т. 22. № 10. С. 1219.
9. Wieppert J.L., Popov A.I. // J. Amer. Chem. Soc. 1970. V. 92. N. 6. P. 1493.
10. Бокий Г.Б. Кристаллохимия. М.: Наука, 1971. С. 400.
11. Гальперн Г.М., Крешков А.П., Яндуганова Н.П., Усачева Л.Г. // Журн. общ. химии. 1980. Т. 50. № 2. С. 262.
12. Wieppert J.L., Popov A.I. // J. Amer. Chem. Soc. 1969. V. 91. N. 16. P. 4352.
13. Белоусов В.П., Панов М.Ю. Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983. С. 264.
14. Афанасенко Л.Д., Ярым-Агаев Н.Л., Билобров В.М. // Укр. хим. журн. 1987. Т. 53. № 2. С. 153.
15. Василев В.А., Новиков А.Н. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 7. С. 1391.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 57.043

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ
С РАЗЛИЧНЫМИ МОЛЕКУЛЯРНЫМИ МАССАМИ

© 1993 г. Т. А. Жиликова, О. Т. Николов, В. Я. Малеев

Поступила в редакцию 09.09.92 г.

Методом СВЧ-диэлектromетрии на частоте 9.2 ГГц измерена комплексная диэлектрическая проницаемость водных растворов полиэтиленгликолей (ПЭГ) с молекулярными массами от 200 до 3000 и концентрацией (c) до 30 масс. %. Вычислены статическая диэлектрическая проницаемость и частота диэлектрической релаксации воды в предположении о справедливости дебаевского характера релаксации диполей воды в разбавленных растворах ПЭГ. Показано, что подвижность воды в растворах ПЭГ не зависит от молекулярной массы и уменьшается с ростом концентрации c . Определена степень гидратации мономерного звена молекулы ПЭГ. Обсуждены причины немонотонности концентрационных зависимостей.

Полиэтиленгликоли (ПЭГ) широко используются в криобиологии в качестве криопротекторов, в медицине и биотехнологии как индукторы клеточного слияния. Механизм действия ПЭГ на клеточные мембраны недостаточно понятен, хотя очевидно, что для выяснения природы влияния этих криопротекторов на клетку следует тщательно изучить особенности их взаимодействия с водным окружением клеточной мембраны. Предполагается, в частности, что действие ПЭГ связано с изменением физико-химических свойств водной фазы в двух направлениях: уменьшением диэлектрической проницаемости растворителя и исключением части объемной воды за счет гидратации. Первый процесс играет ведущую роль в дестабилизации липидного бислоя при больших концентрациях ПЭГ (больше 30 масс. %), второй – в агрегации клеток при малых (до 10 масс. %) концентрациях полимера, когда изменения диэлектрической проницаемости (ДП) среды еще невелики [1 - 3].

В связи с изложенным представляется интересным исследование состояния воды в водных растворах полиэтиленгликолей различных молекулярных масс и концентраций. Имеющиеся в литературе данные свидетельствуют о сильном взаимодействии между молекулами ПЭГ и водой и существовании вокруг молекулы полимера гидратной оболочки [2, 4, 5]. Относительно количества молекул воды в ней приводятся разные данные – от 2 до 5 молекул воды на мономерное звено полимера, в зависимости от экспериментального метода и выбранной для расчета модели раствора [6 - 9]. Авторы [10] зафиксировали уменьшение частоты диэлектрической релаксации молекул воды в присутствии ПЭГ с молекулярной массой 6000, что согласуется с данными о небольшом структурировании воды в растворах

ПЭГ [7]. В работе [1] получено, что концентрационная зависимость диэлектрической проницаемости водных растворов с молекулярными массами от 400 до 40000, измеренная на частоте 7 МГц, не описывается смешанным уравнением для нормальных диэлектриков. При концентрации низкомолекулярных ПЭГ (~10 масс. %) ДП достигает максимального значения, превышающего значение ДП чистой воды. Авторы [1] объяснили результаты разной гидратацией ПЭГ. Приводимые ими данные по гидратации ПЭГ нуждаются в уточнении и не объясняют немонотонность вышеупомянутых зависимостей. Необходимы исследования ДП объемной воды.

Прямую информацию о состоянии воды в растворе дает измерение комплексной ДП (ϵ^*) в области дисперсии молекул воды при условии, что центральные частоты дисперсионных кривых воды и растворенного вещества достаточно разнесены. Для полиэтиленгликолей разных молекулярных масс область собственной дисперсии приходится на диапазон частот 400 - 1200 МГц (при 20°C) [11], что значительно ниже частоты диэлектрической релаксации чистой воды при той же температуре (16.9 ГГц) [12].

В данной работе исследованы диэлектрические характеристики воды в водных растворах полиэтиленгликолей разных молекулярных масс и концентраций на частоте 9.2 ГГц, а также зависимость степени гидратации ПЭГ от молекулярной массы.

Измерения действительной (ϵ') и мнимой (ϵ'') частей комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$ проведены с помощью СВЧ-диэлектromетра резонаторного типа [13]. Погрешность определения величин ϵ' и ϵ'' составляла 0.5%. Исследованы водные растворы полиэти-

ленгликолей с молекулярными массами $M = 200, 400, 600, 1500$ и 3000 , а также этилен-, диэтилен- и триэтиленгликоли при содержании в растворе от 1 до 30 масс. %. Образцы готовили на бидистиллированной воде, удельная электропроводность которой не превышала $10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$. Контроль электропроводности образцов осуществляли с помощью моста переменного тока типа Р568 на частоте 10 кГц.

Величина ϵ' уменьшается по линейному закону с ростом концентрации c в случае этилен- и диэтиленгликоля, для остальных ПЭГ имеются, по крайней мере, два линейных участка с изломом при $c \approx 10$ масс. % (рис. 1). Появление одного эфирного кислорода при переходе от этилен- к диэтиленгликолю увеличивает наклон графика в указанных координатах в большей степени, чем последующее присоединение 63 групп $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ (ПЭГ-3000).

Мнимая часть ϵ'' с ростом концентрации c плавно увеличивается (рис. 2), достигая максимума в интервале 5 - 20 масс. %, затем плавно уменьшается в случае моно-, ди- и триэтиленгликоля. С ростом степени полимеризации ПЭГ максимум величины ϵ'' сглаживается и значение концентрации ПЭГ, при которой начинается уменьшение ϵ'' , сдвигается в сторону меньших концентраций c . Для ПЭГ больших молекулярных масс в интервале концентраций до 10 масс. % величина ϵ'' не зависит от c и при дальнейшем увеличении концентрации ПЭГ уменьшается (рис. 2).

Наблюдаемые зависимости ДП от концентрации ПЭГ в растворе можно объяснить двумя причинами. Во-первых, с ростом c в исследуемом образце уменьшается количество диполей воды, способных к ориентации в электрическом поле заданной частоты, что приводит к уменьшению ДП раствора ϵ (ϵ' и ϵ'') по сравнению с ϵ_0 растворителя. Для случая малых концентраций можно считать:

$$\epsilon = \epsilon_0 - \gamma c, \quad (1)$$

где γ – коэффициент пропорциональности, зависящий от степени гидратации (h), геометрии гидратируемых молекул, удельного объема, диэлектрических констант основной среды и включений. Различие в наклоне прямых в координатах $\epsilon' - c$ для разных ПЭГ определяется их разной способностью связывать воду (h). Во-вторых, следует учесть изменения в структуре водного раствора за счет формирования дополнительных водородных связей в объеме растворителя по мере увеличения концентрации ПЭГ, что проявляется в уменьшении частоты диэлектрической релаксации f_D .

Предполагая справедливость теории Дебая для воды в разбавленных растворах ПЭГ [14], примем:

$$f_D = f_0 \frac{\epsilon' - \epsilon_\infty}{\epsilon''}.$$

Здесь ϵ' и ϵ'' – измеренные на частоте f_0 значения действительной и мнимой частей комплексной

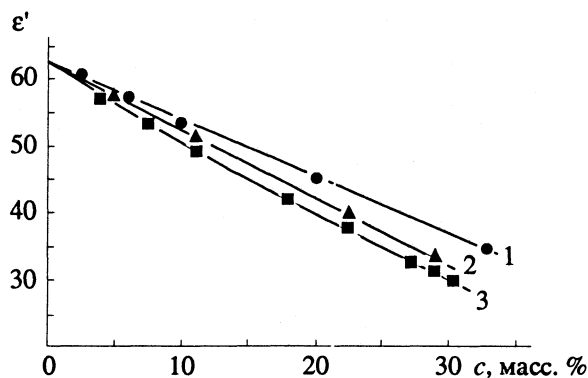


Рис. 1. Зависимости ϵ' водных растворов от концентрации растворенного вещества при 23°C для этилен- (1), диэтилен- (2), триэтиленгликоля и ПЭГ с молекулярными массами 200, 300, 400, 600, 1500, 3000 (3).

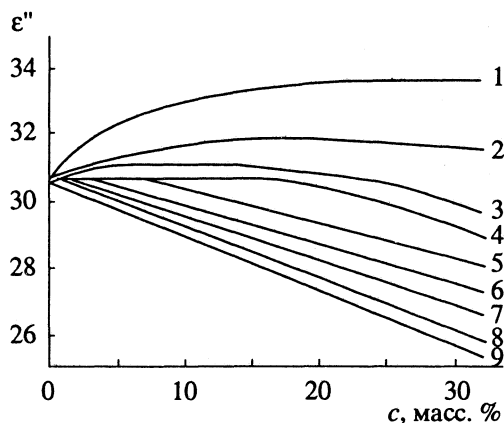


Рис. 2. Зависимости ϵ'' водных растворов от концентрации растворенного вещества при 23°C для этилен- (1), диэтилен- (2), триэтилен- (3), тетраэтиленгликолей (4) и ПЭГ с молекулярными массами 300 (5), 400 (6), 600 (7), 1500 (8), 3000 (9).

диэлектрической проницаемости, $\epsilon_\infty = 5.5$ – ДП воды в ИК-диапазоне. Из полученных данных следует, что с ростом концентрации c величина f_D уменьшается почти по линейному закону, причем в одинаковой степени для всех исследованных ПЭГ. Например, для растворов ПЭГ с концентрацией 5 масс. % уменьшение величины f_D по сравнению с чистой водой составило 1.4 - 1.5 ГГц для ПЭГ-3000 и 1.6 - 1.7 ГГц для этиленгликоля при погрешности вычисления ± 0.2 ГГц, т.е. подвижность молекул воды в объеме растворителя в водных растворах ПЭГ несколько заторможена по сравнению с чистой водой, что эквивалентно эффективному “охлаждению” воды. При этом кривые дисперсии величин ϵ' и ϵ'' сдвигаются в сторону низких частот и на рабочей частоте f_0 (рис. 3) значения ϵ' уменьшаются, а ϵ'' увеличиваются, в отличие от случая нагревания воды, когда, напротив, ϵ' увеличивается на частоте f_0 , а ϵ'' уменьшается почти линейно при нагревании воды от 0 до

Таблица 1. Степень гидратации полиэтиленгликолей (23°C)

Образец	<i>N</i>	$\Delta\epsilon$	γ	<i>h</i>	<i>n</i>
ЭГ	—	2.8 ± 0.1	3.72	2.6 ± 0.1	—
ДЭГ	1	3.5 ± 0.1	7.72	5.4 ± 0.1	2.8
ТЭГ	2	4.0 ± 0.1	12.07	8.5 ± 0.2	3.0
200	3	4.4 ± 0.1	18.0	12.7 ± 0.2	3.4
400	7	4.7 ± 0.1	37.6	26.4 ± 0.5	3.4
600	11.6	4.8 ± 0.1	60.0	42.2 ± 0.1	3.4
1500	31	4.6 ± 0.1	153.0	107 ± 3	3.4
3000	64	4.6 ± 0.1	270.0	190 ± 4	2.9

50°C [12]. В последнем случае повышение температуры сопровождается разрушением сетки водородных связей в воде, корреляция между их числом и величиной ϵ'' очевидна.

Таким образом, в случае ϵ' оба указанных эффекта (гидратация и эффективное “охлаждение”) действуют в одном направлении, что ведет к уменьшению величины ϵ' с ростом концентрации ПЭГ; в случае ϵ'' эти эффекты разнонаправлены, что и приводит к появлению немонотонных концентрационных зависимостей.

Статическая диэлектрическая проницаемость (ϵ) вычислялась из выражения

$$\epsilon = \epsilon' + (\epsilon'')^2 / (\epsilon' - \epsilon_\infty).$$

Декремент статической ДП раствора по отношению к чистой воде $\Delta\epsilon = \epsilon_0 - \epsilon$ пропорционален степени гидратации растворенного вещества (см. соотношение 1). Величина декремента с ростом молекулярной массы растворов с содержанием 5 масс. % ПЭГ растет, достигает насыщения для ПЭГ с $M = 400$ и далее существенно не меняется (табл. 1). Отсюда следует, что основную роль в процессе связывания воды играют звенья $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ молекулы ПЭГ.

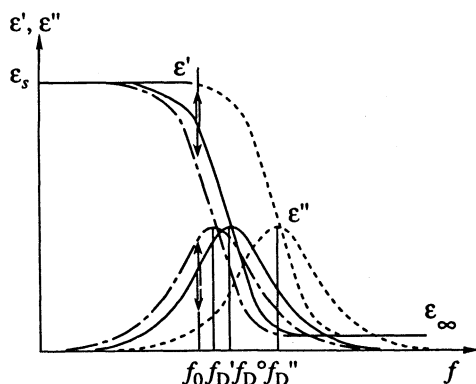


Рис. 3. Изменения величин ϵ' и ϵ'' на частоте hD при сдвиге кривых дисперсии за счет охлаждения (f_D' , одинарная стрелка) и нагревания (f_D'' , двойная стрелка).

(В табл. 1 n – количество молекул воды на одно звено $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$; $h' = h - h_{\text{ЭГ}}$; N – количество афинных групп; ЭГ, ДЭГ, ТЭГ – этиленгликоль, ди- и триэтиленгликоль.)

Определение степени гидратации исследованных ПЭГ, этилен-, диэтилен- и триэтиленгликоля на основе формул для диэлектрической проницаемости матричных систем [15, 16], учитывающих эффект исключенного объема, ведет к результатам, не имеющим физического смысла. Это объясняется тем, что водные растворы ПЭГ не полностью удовлетворяют предположениям, которые делаются при выводе этих формул:

$$\epsilon_1/\epsilon_0 \ll 1, \epsilon_2/\epsilon_0 \ll 1, \epsilon_2/\epsilon_1 \approx 1,$$

где $\epsilon_0, \epsilon_1, \epsilon_2$ – ДП растворителя, гидратной воды и частиц-включений соответственно [15]. Указанные три компонента раствора при этом геометрически неравноправны: доминирующее положение отводится свободной воде, а гидратируемые молекулы выделяются в единую фазу – включения, причем связанная вода представляется практически отдельными от растворенных молекул частицами, форма которых подобна форме растворенных молекул.

Статические ДП этилен-, диэтилен- и триэтиленгликолей равны соответственно 41.4; 31.4 и 20 [11], т.е. второе из вышеназванных условий не выполняется.

Существует также неопределенность в величине удельного объема молекулы ПЭГ в водном растворе. Наличие постоянного дипольного момента у группы $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ приводит к внутримолекулярным взаимодействиям, вызывающим укорочение цепи, в результате чего она приобретает извилистую (меандровую) форму. Количество звеньев, при котором происходит укорочение цепи, составляет 20 – 30 для безводных полимеров и 9 для водных растворов ПЭГ [17].

Имеющиеся в литературе данные [1, 7], а также наши результаты (табл. 1) свидетельствуют о том, что основным взаимодействующим с водой звеном для высокомолекулярных ПЭГ является оксиэтильная группировка, т.е. молекула полимера “прозрачна” для воды. Звено $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ имеет постоянный дипольный момент, равный 1.4 D [4], сравнимый с дипольным моментом молекулы воды (1.8 D). Авторы [12] отмечали, что молекулы ПЭГ стерически хорошо согласуются с сеткой водородных связей воды, чем, вероятно, объясняется отсутствие в водных растворах ПЭГ переходного разупорядоченного слоя воды [7].

Таким образом, водный раствор ПЭГ по своим свойствам близок к гомогенной дисперсной системе (истинному раствору) и потому подходы, используемые для вычисления гидратации по данным диэлектрических измерений в гетерогенных дисперсных системах, к нему неприемлемы.

Приближенную оценку гидратации можно получить исходя из того, что ДП раствора про-

порциональна числу не связанных молекул воды в растворе [15]. Предположений относительно плотности ДП связанной воды и гидратируемых частиц данный способ не требует. Число связанных молекул воды h , приходящихся на одну молекулу растворенного вещества, равно:

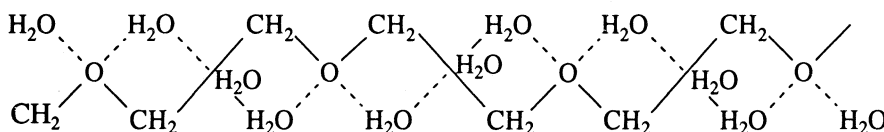
$$h = 1000\gamma/\epsilon_0 M, \quad (2)$$

где M – молекулярная масса воды, $\gamma = (\epsilon_0 - \epsilon)/c$.

Соотношение (2) использовалось в работах [16, 18] для определения гидратации ионов и некоторых аминокислот. Получающиеся при этом значения h очень близки к координационным числам и расцениваются авторами как минималь-

наименее связанную воду. Средняя частота диэлектрической релаксации гидратной воды, определенная в [9], оказалась равной 9.4 ГГц. Поэтому наши измерения, выполненные на частоте 9.2 ГГц, зафиксировали лишь часть этой оболочки – наиболее жестко связанную воду.

Схему гидратации ПЭГ по нашим результатам, аналогичным [6], можно представить следующим образом. Молекулы воды формируют спираль вокруг остова полимера. Каждый эфирный кислород образует две водородные связи с двумя молекулами воды, третья молекула воды является “мостиком” между ними:



ные числа гидратации, характеризующие количество жестко связанных молекул воды в гидратной оболочке. Значения h полиэтиленгликолей и количество молекул воды приведены в табл. 1.

Из табл. 1 следует, что слабее всего гидратируется этиленгликоль: в среднем каждая ОН-группа связывает одну молекулу воды. Появление оксиэтильной группировки увеличивает количество связанной воды до 5 молекул, т.е. одна такая группа связывает как минимум 2.5 молекулы воды. Этот факт не противоречит предположениям о способности эфирного кислорода образовывать две водородные связи с молекулами воды. Увеличение числа групп $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ сопровождается возрастанием степени гидратации каждой из них. Максимум гидратации приходится на ПЭГ-400 и далее ее уровень стабилизируется (3.1 - 3.5 молекул H_2O на одну группу). Степень гидратации эфирной группировки у ПЭГ-3000 уменьшается, что можно объяснить сворачиванием его молекулы в клубок.

Полученные числа гидратации ПЭГ находятся в согласии с данными других экспериментальных методов и теоретических расчетов [6 - 8], указывающих на то, что мономерное звено молекулы ПЭГ связывает 2 - 3 молекулы воды, но меньше величины, определенной в работе [9] путем измерения частотной зависимости величин ϵ' и ϵ'' водного раствора ПЭГ с $M = 37400$, составившей 5.4 молекул воды на мономерное звено. Несоответствие объясняется, по-видимому, тем, что в упомянутой работе количество гидратной воды оценивали по частотной зависимости диэлектрических параметров в широком диапазоне частот: от 1 до 35 ГГц и полученная оценка характеризует всю гидратную оболочку мономера, включая и

Согласие наших данных с результатами других методов свидетельствует также о правомерности использования теории Дебая для описания диэлектрической релаксации воды в разбавленных растворах полиэтиленгликолей и возможности применения формулы (1) для расчета гидратации.

Таким образом, формирование гидратной оболочки ПЭГ небольших молекулярных масс идет параллельно с ростом степени полимеризации и завершается при числе звеньев $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$, равном семи (ПЭГ с $M = 400$). Неизменность уровня гидратации по мере дальнейшего наращивания полимерной цепи свидетельствует о том, что участок из семи звеньев может сохраняться в качестве элементарной структурной единицы у высокомолекулярных ПЭГ. Этот результат находится в согласии с данными рентгеноструктурных исследований и теоретических расчетов [17]. Стабильность такого участка может поддерживаться за счет максимальной гидратации мономера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Arnold K., Herrmann A., Pratsch L., Gawrisch K. // Biochim. Biophys. Acta. 1985. V. 815. N. 3. P. 515.
2. Arnold K., Pratsch L., Gawrisch K. // Ibid. 1983. V. 728. N. 1. P. 121.
3. Pratsch L., Herrmann A., Schwede I., Meyer H.W. // Ibid. 1989. V. 980. N. 2. P. 146.
4. Бектуров Е.А., Бакацова З.Х. Синтетические водорастворимые полимеры в растворах. Алма-Ата: Наука, 1981.
5. Dahlborg U., Dimic V., Cvikel B. // Phys. scr. 1988. V. 37. N. 1. P. 93.
6. Зинченко В.Д., Манк В.В., Моисеев В.В., Овчаренко Р.Д. // Коллоид. журн. 1977. Т. 39. № 1. С. 30.

7. Торяник А.И. Молекулярная подвижность и структура водных систем: Дис. ... докт. хим. наук. Донецк, 1987. 386 с.
8. Foster K.R., Cheever T., Leonard J.B. // Biophys. J. 1984. V. 45. N. 5. P. 975.
9. Kaatz U., Gottman O., Podbielski R. et al. // J. Phys. Chem. 1978. V. 82. N. 1. P. 112.
10. Zaslavsky B.Y., Miheeva L.M., Rodnikova M.N. et al. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1989. V. 85. N. 9. P. 2857.
11. Левин В.В., Подловченко Т.Л. // Физика и физико-химия жидкостей. М.: Изд-во МГУ, 1973. № 2. С. 27.
12. Шахпаронов М.И., Ахадов Я.Ю. // Журн. структур. химии. 1965. Т. 1. № 6. С. 21.
13. Николов О.Т., Желякова Т.А. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 5. С. 1312.
14. Фрёлх Г. Теория диэлектриков. М.: Изд-во иностр. лит., 1960.
15. Стёпин Л.Д. Исследование диэлектрических свойств дисперсных систем: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Харьков, 1965. 196 с.
16. Haggis J.H., Hasted J.B., Buchanan T.J. // Chem. Phys. 1952. V. 20. P. 1452.
17. Шенфельд Н. Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена. М.: Химия, 1982. 752 с.
18. Hasted J.B., Piston D.M., Collie C.H. // J. Chem. Phys. 1948. V. 16. N. 1. P. 1.
19. Bordi F., Cametti C., Di Basio a. // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. N. 16. P. 4772.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 539.261:541.135.2

СТРУКТУРНЫЕ АСПЕКТЫ ГИДРАТАЦИИ ИОНОВ ЛИТИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

© 1993 г. П. Р. Смирнов, В. Н. Тростин

Российская академия наук, Институт химии неводных растворов, Иваново

Поступила в редакцию 25.06.92 г.

Приведен анализ результатов исследования структуры водных растворов солей лития. Отмечена аномалия в поведении ионов лития в растворах на структурном уровне.

В работе [1] установлена связь между кажущимися объемами и сжимаемостями ионов в водном растворе и обнаружено аномальное поведение иона Li^+ в ряду ионов щелочных металлов. Аномалии отмечались и в магнитных свойствах водных растворов хлорида лития [2], указывалось и на отличие свойств хлоридов лития при бесконечном разведении от хлоридов других щелочных металлов [3]. Ион Li^+ проявляет низкую эквивалентную электропроводность [4].

В данной работе проведен анализ данных о структуре этих растворов, а также собственные результаты по рентгенографическому изучению водно-электролитных литиевых систем.

О.Я. Самойлов [5] указал на явление перехода от положительной гидратации у ионов Li^+ и Na^+ к отрицательной у ионов K^+ , Rb^+ и Cs^+ , что впоследствии неоднократно доказывалось экспериментально. Так, методом ЯМР [6] на ядрах атомов $^7\text{Li}^+$, $^{23}\text{Na}^+$, $^{133}\text{Cs}^+$ в водных растворах непосредственно установлено, что подвижность молекул воды, ближайших к катионам Li^+ и Na^+ , меньше, чем подвижность в свободной воде; для Cs^+ отмечена обратная закономерность. Работ, доказывающих положительную гидратацию ионов Li^+ в водных растворах, достаточно много [7]. Предполагается, что структурные изменения, вносимые ионом лития в ближайшее окружение, существенно отличаются от обусловленных другими однотипными ионами и, вероятно, вызывают ряд аномалий в физико-химических свойствах систем, содержащих ион лития.

Электронная конфигурация основного состояния иона $\text{Li}^+ - 1s^2 2s^0 2p^0$. Энергии $2s$ - и $2p$ -уровней очень близки, поэтому можно ожидать, что в комплексных соединениях иона с молекулами воды будет реализовываться sp^3 -гибридизация, возникающая вследствие вовлечения в связь свободных $2s$ - и $2p$ -орбиталей [8]. Авторы работы [9] считают, что при введении в раствор ионов Li^+ в широком диапазоне концентраций он замещает молекулы воды в каркасе льдоподобной струк-

туры и образует тетраэдрическое окружение из молекул растворителя. Большинство исследователей сходятся на том, что координационное число (к. ч.) иона Li^+ в водном растворе равно четырем, вокруг иона образуется правильный тетраэдр из молекул воды. Результаты экспериментальных рентгено- и нейтронографических работ сведены в табл. 1.

Есть и немногочисленные другие экспериментальные версии. Так, в работах [19, 20] для растворов иодида лития методом рентгенографии и МД установлено, что ион Li^+ координирует в первой сфере шесть, а во второй – 12 молекул

Таблица 1. Параметры ближнего окружения иона Li^+ в водных растворах по данным рентгено- (I) и нейтронографии (II)

Раствор	r , нм	к. ч.	Метод	Ссылка
1 M LiCl	0.190	4	I	[10]
2 M LiCl	0.217	4	I	[11]
3.57 M LiCl	0.195	5.5	II	[12]
4 M LiCl	0.208	4	I	[11]
6.9 M LiCl	0.195	4	I + II	[13]
6.9 M LiCl	0.195	4	I	[14]
9.95 M LiCl	0.195	3.3	II	[12]
13.9 M LiCl	0.222	4	I + II	[13]
18.5 M LiCl	0.225	4	I	[14]
2.1 н. LiBr	0.225	4 - 6	I	[15]
4.5 н. LiBr	0.214	4 - 6	I	[15]
5.6 н. LiBr	0.216	4 - 6	I	[15]
2.2 M LiI	0.210	6	I	[16]
2.78 M LiI	0.220	4 - 6	I	[17]
6.05 M LiI	0.228	4 - 6	I	[17]
2.2 M Li ₂ SO ₄	0.208	4	II	[14]
10.4 M LiBF ₄	0.214	6	I	[18]
9.5 M LiBF ₄	0.214	6	I	[18]

Таблица 2. Параметры ближнего окружения иона Li^+ в водных растворах по данным методов молекулярной динамики (МД) и Монте-Карло (МК)

<i>n</i>	<i>r</i> , нм	к. ч.	Ссылка
$\text{LiI} : n\text{H}_2\text{O}$, МД			
25	0.213	6.1	[22]
25	0.206	7.1	[23]
100	0.213	6.1	[24]
$\text{LiCl} : n\text{H}_2\text{O}$, МД			
4	0.200	5.2	[25]
25	0.210	5.7	[23]
64	0.204	6	[26]
79	0.192	4	[27]
$\text{Li}^+ : n\text{H}_2\text{O}$, МК			
50	—	5.3	[28]
64	0.190	4	[29]
125	0.195	4.9	[30]
215	0.210	5.97	[31]
215	—	5.3	[32]

воды. Для растворов бромида лития [21] и LiI [17] отмечается, что вследствие слабости вклада от рассеивающих пар $\text{Li}^+-\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ в общую картину рассеяния в модельных построениях равновероятно подходят к. ч. = 4 и 6. Авторы [12] методом нейтронографии и изотопного замещения установили, что к. ч. иона Li^+ меняется с увеличением концентрации раствора от 5.5 (3.57 *M* раствор LiCl) до 3.3 (9.95 *M* раствор LiCl).

Следует отметить, что работы, выполненные машинными методами, свидетельствуют в пользу несколько больших к. ч. ионов Li^+ (табл. 2). Анализ табл. 2 показывает, что для концентрированных растворов хлорида лития (6.9 - 18.5 *m*) и иодида лития рост концентрации приводит к увеличению расстояния между катионами и их первой координационной сферой, что коренным образом отличается от поведения других водных растворов. Отмеченное явление мы рассмотрим позднее.

Авторы работы [33], используя метод ЯМР, определили ориентацию молекул воды около иона Li^+ . Установлено, что протоны, входящие в ближнее окружение иона молекул воды, "отворачиваются" от иона Li^+ , т.е. угол, образуемый вектором электрического дипольного момента молекул воды, и вектором, соединяющим ядра лития и кислорода первой координационной сферы, равен 180° . По мнению автора работы [34], данный факт указывает на донорно-акцепторный характер взаимодействия ионов лития с координационной сферой.

При переходе к более дальнему порядку, т.е. к вопросам существования второй координационной сферы, ионных пар и обсуждению их вида возникают существенные разночтения. На основании литературных данных можно сделать вывод, что ионы Li^+ в водных растворах формируют вторую координационную сферу из молекул воды, но ни количество молекул H_2O в ней, ни расстояния до них не имеют однозначного толкования. В работах [12, 17] установлено существование вокруг ионов Li^+ второй координационной сферы, состоящей из 12 слабо координированных молекул воды на расстоянии 0.419 нм, и почти исчезающей при увеличении температуры. В работе [18] расстояние $\text{Li}^+-\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ определено равным 0.441 нм в водном растворе LiI , и количество молекул H_2O во второй сфере равно 12. Авторы [16] этому расстоянию приписывают значение 0.450 нм и также указывают на слабость координации ионом молекул воды второй сферы. В работе [22], напротив, отмечается, что ион Li^+ оказывает сильное воздействие на молекулы воды его второй координационной сферы, так как установленное расстояние между первой и второй сферами (0.272 нм) намного меньше, чем в чистой воде. Это, по мнению авторов, свидетельствует об образовании между молекулами воды первой и второй координационных сфер прочных Н-связей. Согласно работе [23], во вторую координационную сферу при 311 К входит 13 молекул воды.

Таким образом, по-видимому, для солей Li^+ в водном растворе не характерно образование ионных пар, о чем свидетельствуют работы по хлоридам [24] и иодидам лития [15]. Так, например, несмотря на высокую концентрацию, в системе $\text{LiCl} : 4\text{H}_2\text{O}$ авторы [26] отмечают, что контактные ионные пары в растворе практически отсутствуют. Основной структурной единицей является ионная пара, разделенная молекулами воды, с расстоянием Li^+-Cl^- , равным 0.428 нм. В работе [35] методом КР- и ИК-спектроскопии показано, что ионы в водных растворах LiClO_4 также имеют малую склонность к ассоциации. Лишь при высоких концентрациях обнаружено незначительное количество ионных пар, разделенных молекулами воды. Для сульфатных растворов солей лития на основании термохимии высаливания, также доказывается отсутствие ассоциатов [36].

Но и по этому вопросу существуют противоположные точки зрения. Так, авторы [37] считают, что специфика гидратации ионов Li^+ является следствием его локализации около аниона с образованием ионной пары, разделенной одной или несколькими молекулами растворителя.

Из приведенных данных ясно, какие задачи актуальны для водных растворов солей лития. В нашей лаборатории методом рентгеноструктурного

Таблица 3. Параметры оптимальных моделей Д-структуры водных растворов солей лития

Взаимодействие	<i>r</i> , нм	<i>n'</i>	<i>r</i> , нм	<i>n'</i>	<i>r</i> , нм	<i>n'</i>	<i>r</i> , нм	<i>n'</i>
	LiNO ₃ : 3H ₂ O*		LiNO ₃ : 10H ₂ O		LiNO ₃ : 25H ₂ O		LiNO ₃ : 40H ₂ O	
M ⁺ -O _{H₂O_I}	0.203	4.3	0.202	4	0.200	4	0.197	4
M ⁺ -O _{H₂O_{II}}	—	—	0.380	4	0.390	10	0.395	12
N _{NO₃} -O _{H₂O}	—	—	0.350	3	0.350	9	0.345	9
O-O	0.298	6	0.296	14	0.292	40	0.290	52
O _{H₂O} -O _{H₂O}	0.445	1	0.435	4	0.438	12	0.440	22
M ⁺ -A ⁻	0.287	1	0.455	1	—	—	—	—
<i>R</i> , %	7.1		2.8		5.9		3.6	
	LiClO ₄ : 15H ₂ O		LiClO ₄ : 25H ₂ O		LiClO ₄ : 40H ₂ O			
M ⁺ -O _{H₂O_I}	0.207	4	0.202	4	0.199		4	
M ⁺ -O _{H₂O_{II}}	0.410	4	0.410	10	0.414		12	
Cl _{ClO₄} -O _{H₂O}	0.367	8	0.370	8	0.372		12	
O-O	0.285	22	0.286	24	0.284		32	
O _{H₂O} -O _{H₂O}	0.467	13	0.467	17	0.462		28	
<i>R</i> , %	10.6		8.6		6.3			
	Li ₂ SO ₄ : 25H ₂ O				Li ₂ SO ₄ : 40H ₂ O			
M ⁺ -O _{H₂O_I}	0.215		4		0.205		4	
M ⁺ -O _{H₂O_{II}}	0.420		2		0.405		10	
(S-O) _{SO₄²⁻}	0.150		4		0.150		4	
S _{SO₄²⁻} -O _{H₂O}	0.380		8		0.380		8	
O-O	0.290		13		0.290		22	
O _{H₂O} -O _{H₂O}	0.440		3		0.440		11	
<i>R</i> , %	7.0				9.0			

Примечание. Расплав LiNO₃ : 3H₂O — при 303.15 К; *n'* — число молекул воды на указанных расстояниях.

анализа изучены водные растворы перхлоратов, нитратов и сульфатов лития различных концентраций при 298.15 К. Основные результаты этих работ приведены в табл. 3.

Для растворов сульфата лития установлено, что ионы Li⁺ и SO₄²⁻ не образуют в них ионных пар в количествах, способных определять Д-структуру систем [38]. Форма ион-молекулярного комплекса иона Li⁺ представляет собой тетраэдр с четырьмя молекулами воды в вершинах. С разведением от раствора мольного соотно-

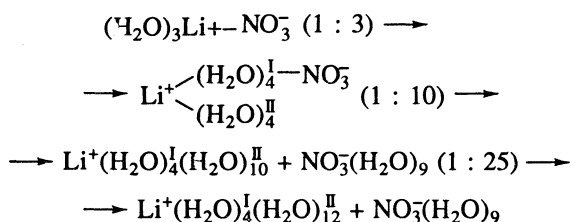
шения 1 : 25 к раствору 1 : 40 уменьшается расстояние от катиона до гидратирующих его молекул воды. Это не характерно для водных растворов солей других металлов. Кроме того, увеличивается число молекул растворителя во второй координационной сфере ионов лития от четырех до десяти.

Анализ теоретических расчетов для исследованных водных растворов нитрата лития показал [39], что структура раствора мольного состава 1 : 10 представляет собой совокупность ионных пар типа Li⁺-H₂O-NO₃⁻. При этом среднее рассто-

яние $\text{Li}^+-\text{N}_{\text{NO}_3^-}$ равно 0.450 нм, а $\text{Li}^+-\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ – 0.202 нм. Координационное число катиона определено равным четырем. Разбавление раствора (до составов 1 : 25 и 1 : 40) ведет к переходу ионов к форме “независимо” гидратированных при сохранении значений к. ч. ионов Li^+ равным 4.

Проведенные модельные расчеты показали, что в расплаве кристаллогидрата анион NO_3^- не имеет устойчивой гидратной оболочки. В растворе мольного соотношения 1 : 10 начинается формирование координационной сферы иона NO_3^- , а именно зафиксировано в среднем три молекулы воды, находящихся на расстоянии 0.345 нм. При переходе к раствору состава 1 : 25 гидратные оболочки анионов уже полностью сформированы – девять молекул воды на средних расстояниях 0.345 - 0.350 нм [39].

Структуру растворов нитрата лития от кристаллогидрата до разбавленного раствора можно охарактеризовать следующим рядом преобразований:



С целью повышения надежности выводов об особенностях гидратации ионов лития в водных растворах и о ее зависимости от химической природы противоионов и концентрации электролита нами были изучены растворы перхлоратов лития мольных соотношений 1 : 15, 1 : 25, 1 : 40 [40]. Оптимальная модель, полученная для раствора соотношения 1 : 15, соответствует “независимо” гидратированным ионам Li^+ и ClO_4^- . Катионы координируют четыре молекулы воды в первой координационной сфере на расстоянии 0.207 нм и четыре молекулы воды во второй сфере на расстоянии 0.410 нм. Анион гидратирован восемью молекулами воды с расстояниями $\text{Cl}^--\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$, равными 0.367 нм. Разбавление раствора приводит к увеличению количества молекул воды во второй координационной сфере катиона от 4 (раствор состава 1 : 15) до 12 (1 : 40), а также количества молекул растворителя, гидратирующих анион.

Необходимо отметить, что функции радиального распределения, полученные рентгенографическим методом, не дают столь высокой точности в определении расстояний, которая приведена в табл. 3. Но при анализе полученных результатов был использован модельный подход, детально описанный в работах [38 - 40], варьирование расстояний в котором даже в тысячных долях на-

мометра позволяет добиться лучшего соответствия теоретических и экспериментальных функций. Эти-то результаты и сведены в табл. 3.

Анализ полученных данных показывает, что для всех систем концентрации ≥ 2.22 м ионные пары не определяют Д-структуру растворов. Катионы Li^+ координируют по четыре молекулы воды на среднем расстоянии 0.197 - 0.215 нм и формируют устойчивую вторую координационную сферу, количество молекул воды в которой увеличивается с разведением (максимальное значение 12). Эффект достройки второй координационной сферы легко объяснить тем, что дефицит растворителя не позволяет в концентрированных растворах образовываться гидратным комплексам ионов Li^+ вида $\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}_2\text{O})_{12}$. Разбавление прежде всего влияет на формирование второй координационной сферы.

В системе $\text{LiNO}_3 : 10\text{H}_2\text{O}$ установлено, что структурная единица раствора представляет собой неконтактную ионную пару вида $\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})-\text{ONO}_2^-$ с расстоянием $\text{Li}^+-\text{N}_{\text{NO}_3^-}$, близким к 0.460 нм. Образование именно неконтактных ионных пар в столь концентрированном растворе хорошо согласуется с результатами работ [26, 35].

В изученных растворах наблюдается нехарактерное для других растворов электролитов явление, заключающееся в уменьшении расстояния $\text{Li}^+-\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ с разведением. Тенденция к такому эффекту отмечалась нами выше и по результатам других исследований. И тем не менее авторы тех работ избегали рассматривать столь нетривиальный эффект, относя его, вероятно, к неточностям эксперимента. Но проведенные нами исследования с включением широкого (для рентгеновских исследований) спектра концентраций и различными анионами позволяют сконцентрировать внимание на этом явлении. Может быть, оно и есть ключ к пониманию аномалий в свойствах водных растворов литиевых систем.

На наш взгляд, эффект уменьшения среднего расстояния от катиона Li^+ до молекул воды первой координационной сферы с разведением связан с конкуренцией ионов, и прежде всего анионов, за молекулы растворителя. Разведение приводит к ослаблению силового поля, создаваемого ионами, и каждый конкретный ион Li^+ становится способным сильнее притягивать молекулы воды первой сферы. Естественно, что при дальнейшем разбавлении среднее расстояние катион-вода перестанет уменьшаться, приняв постоянное значение. К сожалению, рентгеновский метод не позволяет изучать более разбавленные растворы, дабы установить величины этих расстояний для растворов конкретных солей. Неясно, почему вторая координационная сфера остается на том

же расстоянии от катиона? Возможно, это определяется тем, что взаимодействие ионов Li^+ с первой координационной сферой имеет, в основном, ковалентный характер (80%), и именно оно определяет расстояние $\text{Li}^+-\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$, тогда как взаимодействие $\text{Li}^+-\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ является, вероятно, ион-дипольным, и следовательно, вторая сфера ведет себя иначе. Некоторое различие расстояний $\text{Li}^+-\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ в растворах сульфатов, нитратов и перхлоратов схожих концентраций объясняется, вероятно, также различным силовым полем, создаваемым анионами различной природы, а также стехиометрией систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Литвиненко И.В. // Журн. структур. химии. 1963. Т. 46. С. 830.
2. Racos N. et al. // Collect. Czechosl. Chem. Commun. 1965. V. 30. N. 6. P. 1989.
3. Gucker F.T., Stabley D., Hill D.J. // J. Chem. Thermodyn. 1977. N. 9. P. 987.
4. Celeda J. // Collect. Czechosl. Chem. Commun. 1983. V. 48. P. 1680.
5. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. С. 179.
6. Мазитов Р.К., Буслаева М.Н., Дудникова К.Т. // Докл. АН СССР. Т. 231. № 1. С. 139.
7. Пальчевский В.В. Водные растворы электролитов. Л.: Изд-во Ленингр. гос. ун-та, 1984. С. 35 - 38.
8. Измайлов Н.А., Кругляк Ю.А. // Докл. АН СССР. 1960. Т. 134. № 6. С. 1390.
9. Лященко А.К. // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. № 11. С. 2729 - 2735.
10. Ohtomo N., Arakawa K. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1979. V. 52. N. 10. P. 2755 - 2759.
11. Palincas G., Radnai T., Haidu F. // Z. Naturforsch. 1980. B. 35A. S. 107.
12. Newsome J.R., Neilson G.W., Enderby J.E. // J. Phys. C.: Solid State Phys. 1980. V. 13. N. 32. P. L923.
13. Narten A.H., Vaslov F., Levy H.A. // J. Chem. Phys. 1973. V. 58. N. 11. P. 5017.
14. Enderby J.E., Neilson G.W. // Water. A Comprehensive Treatise. 1979. V. 6. P. 1 - 46.
15. Licheri G., Piccaluga G., Pinna G. // Chem. Phys. Lett. 1975. V. 35. N. 1. P. 119.
16. Palincas G., Kalman E. // Acta Chimica Hungarica. 1986. V. 121. N. 1 - 2. P. 187.
17. Tamura Y., Yamaguchi T., Okada I., Ohtaki H. // Z. Naturforsch. 1987. B. 42A. N. 4. S. 367.
18. Рысс А.И., Радченко И.В. // Укр. физ. журн. 1964. Т. 9. № 4. С. 416.
19. Szasz Gy.J., Heinzinger K., Riede W.O. // Z. Naturforsch. 1981. B. 78A. N. 1. S. 194.
20. Szasz Gy.J., Heinzinger K., Palinkas G. // Chem. Phys. Lett. 1981 V. 78. N. 1. P. 194.
21. Licheri G., Piccaluga G., Pinna G. // Ibid. 1975. V. 35. N. 1. P. 119.
22. Heinzinger K. // Pure Appl. Chem. 1985. V. 57. N. 8. P. 1031.
23. Heinzinger K., Vogel P.S. // Z. Naturforsch. 1976. B. 31A. N. 5. S. 463.
24. Heinzinger K., Bopp P., Jansko G. // Acta Chimica Hungarica. 1986. V. 121. N. 1 - 2. P. 27.
25. Bopp P., Okada I., Ohtaki H., Heinzinger K. // Z. Naturforsch. 1985. B. 40A. N. 2. S. 116.
26. Bounds D.G. // Mol. Phys. V. 54. P. 1335.
27. Nguen H.L., Adelman S.A. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. N. 10. P. 4564.
28. Engstrom S., Jonsson Bo., Jonsson Be. // J. Magn. Reson. 1982. V. 50. P. 1.
29. Ергин Ю.В., Кооп О.Я., Храпко А.М. // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 6. С. 1505.
30. Chandrasekhar J., Spellmeyer W.L., Jorgensen W.L. // J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. N. 4. P. 903.
31. Mezei M., Beveridge D.L. // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. N. 12. P. 6902.
32. Impey R.W., Madden P.A., McDonald O.H. // Ibid. 1983. V. 87. N. 25. P. 5071.
33. Mazitov R., Muller K.J., Herts H.G. // Z. Phys. Chem. Chem. BRD. 1984. B. 140. N. 1. S. 55.
34. Мишустин А.И. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: 1983. 384 с.
35. Frost R.L., James D.W., Maes R.E. // Raman Spectroscopy: Linear and Nonlinear / Proc. 8-th Int. Conf., Bordeaux, 6 - 11 Sept., 1982. Chichester etc., 1982. P. 635 - 636.
36. Васин С.К., Алешко-Ожевский Ю.П. // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 7. С. 1884.
37. Juskiewicz A. // Pol. J. Chem. 1984. V. 58. N. 10 - 12. P. 1115.
38. Смирнов П.Р., Тростин В.Н., Крестов Г.А. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 3. С. 854.
39. Петрунькин С.П., Тростин В.Н., Крестов Г.А. // Журн. общ. химии. 1991. Т. 61. № 4. С. 828.
40. Виноградов Е.В., Тростин В.Н. // Журн. структур. химии. 1991. Т. 32. № 6. С. 88.

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ АКСИАЛЬНО СИММЕТРИЧНЫХ
ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ
В НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ

© 1993 г. С. В. Кушнарев, Т. В. Кушнарева, В. К. Першин

Челябинский государственный университет

Поступила в редакцию 06.07.92 г.

В одноконстантном приближении континуальной теории обсуждены решения уравнения равновесия нематических жидких кристаллов, соответствующие объемным точечным дефектам (ТД) с цилиндрической симметрией. Предложены аппроксимационные конфигурации поля директора для систем двух ТД, позволяющие рассматривать их взаимодействия друг с другом и с плоской поверхностью. В этом приближении получены линейные зависимости упругой энергии взаимодействия дефектов одинаковой силы от расстояния между ними.

В нематических жидких кристаллах (НЖК) возможны разнообразные устойчивые нарушения в упорядоченном расположении молекул. Наиболее известными сингулярными структурами являются линейные дисклинации [1] и точечные дефекты (ТД) – радиальные и гиперболические ежи [2].

Для решения некоторых прикладных вопросов необходимо понимание механизмов рождения и аннигиляции различных дефектных структур в НЖК. Эти процессы обусловлены их взаимодействием друг с другом, поверхностями и т.д. Хорошо известны особенности взаимодействия линейных дисклинаций [1]; имеются также некоторые экспериментальные данные и для ТД [3].

Теоретический анализ этой проблемы в рамках континуальной теории предполагает решение уравнений равновесия нематической среды

$$\mathbf{H} - \mathbf{n}(\mathbf{nH}) = 0, \quad (1)$$

где $\mathbf{H}$ – молекулярное поле [4], $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ – поле директора. Подставляя затем функцию $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ в интегральное выражение для свободной энергии НЖК

$$E = \frac{1}{2} \int_V \{ K_1 (\operatorname{div} \mathbf{n})^2 + K_2 (\mathbf{n} \operatorname{rot} \mathbf{n})^2 + K_3 [\mathbf{n} \operatorname{rot} \mathbf{n}]^2 \} dV, \quad (2)$$

можно получить энергию и силу взаимодействия сингулярностей. Однако лишь некоторые частные случаи допускают последовательное применение изложенной схемы. Обычно такой путь невозможен из-за сложностей решения уравнений равновесия (1), и поэтому требуются дополнительные предположения.

В данной работе обсуждаются решения уравнений (1) в одноконстантном приближении $K_1 =$

$= K_2 = K_3 = K$, $\mathbf{H} = \Delta \mathbf{n} - \mathbf{n}$, соответствующие осесимметричным объемным ТД, а также рассматриваются взаимодействия таких дефектов друг с другом и с плоской поверхностью.

Компоненты директора в декартовой системе координат представим в виде $n_x = \sin \alpha \cos \beta$, $n_y = \sin \alpha \sin \beta$, $n_z = \cos \alpha$, где α и β – некоторые функции, зависящие от пространственных координат. Тривиальные решения системы (1)

$$\alpha = \pm \theta, \beta = \pm \varphi,$$

где θ , φ – полярный и азимутальный углы в сферической системе координат, они соответствуют радиальному и различным образом ориентированному гиперболическим ежам [2]. Линии поля этих дефектов в любой плоскости, проходящей через ось симметрии, совпадают с линиями поля их двумерных аналогов, т.е. формально они могут быть получены вращением соответствующей плоской конфигурации вокруг одной из своих “асимптот”. Под “асимптотами” здесь понимаются прямые линии в поле директора ТД, проходящие через особую точку, которые делят плоскую конфигурацию на $2(1 - S)$ секторов при $S \neq 1$. Следует отметить, что, применяя подобную операцию для плоских ТД полуцелой силы, объемный ТД получить нельзя; при вращении же плоских ТД целых сил получаются ежи таких же сил, обладающие цилиндрической симметрией.

Если в качестве оси симметрии дефекта выбрать ось z , то линии поля директора в плоскости xu будут представлять собой семейство пересекающихся в начале координат прямых. Тогда

$\beta = \varphi$, $\alpha = \alpha(\theta)$ и система (1) существенно упрощается:

$$\frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\alpha}{d\theta} \right) - \frac{\sin 2\alpha}{2 \sin \theta} = 0. \quad (3)$$

Решения этого уравнения в виде полиномов

$$\alpha_s^\pm(\theta) = \pm \sum_{i=0}^l \alpha_{is} \theta^i \quad (4)$$

получены в [5]. Здесь S – сила дефекта, α_{is} – постоянные коэффициенты, знак “+” (“–”) соответствует объемным ТД положительной (отрицательной) силы, а параметр l определяется из условия минимальности погрешности. Линии поля директора таких ТД в сечениях, содержащих ось z , отличаются от линий аналогичных двумерных ТД (для которых $\alpha = S\theta$, $\beta = 0$) отсутствием осевой симметрии в некоторых секторах, ограниченных асимптотами: линии поля объемных ТД “притягиваются” к оси z [5].

Таким образом, несмотря на одинаковую топологию полей директора, тип симметрии рассматриваемых здесь ТД существенно отличается от симметрии плоских ТД. Порядок оси симметрии последних определяется силой S дефекта: плоские дефекты положительной силы имеют ось симметрии C_{2S-2} (за исключением вырожденного радиального случая $S = +1$), а отрицательной силы – $C_{-(2S-2)}$. Все обсуждаемые здесь объемные ТД независимо от их силы имеют только ось симметрии бесконечного порядка C_∞ , совпадающую с осью z , и плоскость симметрии xy . С этим, по-видимому, связаны отличия при взаимопревращениях дефектов: плоские ТД, обладающие различной симметрией, являются топологически устойчивыми [2], а объемные ТД различных сил, обладающие одинаковой симметрией, могут переходить друг в друга путем непрерывной деформации линий поля директора [6].

В табл. 1 представлены результаты расчета свободной энергии (2) для функций $\alpha(\theta)$ и $\tilde{\alpha}(\theta)$. Из нее видно, что соответствующие им значения энергий отличаются весьма незначительно. Поэтому для упрощения задачи о парных взаимодействиях ТД целесообразно использовать аппроксимационные функции $\tilde{\alpha}(\theta)$. Это означает, что мы пренебрегаем искажением конфигурации ТД, связанным с “притяжением” к оси z . Тогда компоненты директора в сферической системе координат

$$n_r = \sin(\tilde{\alpha} - \theta), \quad n_\theta = \cos(\tilde{\alpha} - \theta), \quad n_\varphi = 0, \quad (5)$$

где $\tilde{\alpha} = \alpha^+ + \alpha^-$,

$$\alpha^\pm = S^\pm \arccos \frac{r \cos \theta \pm a}{(r^2 + a^2 \pm 2racos \theta)^{1/2}}, \quad (6)$$

являются аппроксимационными функциями для ТД сил S^+ и S^- , смещенных по оси z на расстояния a и $-a$ от начала координат (рис. 1, 2). При $a \rightarrow 0$

в соответствии с законом сложения сил объемных ТД [6] получается конфигурация для ТД суммарной силы $S^+ + S^-$. Полагая в формуле (2) $K_i = K$ ($i = 1, 2, 3$) и подставляя в нее (5) и (6), получим энергию взаимодействия двух ТД сил S^+ и S^- в зависимости от расстояния между ними

$$\tilde{E}(S^+, S^-, a) = \tilde{E}_0(S) + \pi K g(S^+, S^-, a/R), \quad (7)$$

где $S = S^+ + S^-$; $\tilde{E}_0(S)$ – свободная энергия дефекта силы S , образующегося в результате слияния ТД с силами S^+ и S^- (табл. 1); R – радиус рассматриваемого сферического объема; $g(S^+, S^-, a/R)$ – функция, не приведенная здесь в явном виде из-за аналитической сложности. Зависимости (7) для некоторых частных случаев приведены на рис. 3. Из него видно, что в довольно широкой области энергия взаимодействия линейно зависит от параметра a/R . Отклонение от линейности возникает лишь при $a \sim R$. Поэтому полученные в пределе $a \ll R$ функции $g(S^+, S^-, a/R)$ для ТД одинаковой силы $S^+ = S^- = S_0$

$$g(S_0, a/R) = -IS_0^2 a, \quad (8)$$

$$I = \int_0^\infty \frac{4x}{x^2 + 1} \ln \frac{x+1}{x-1} dx = \pi^2$$

можно использовать в достаточно широком интервале значений параметра a/R . Отметим, что I в рассматриваемом пределе является универсальной постоянной взаимодействия ТД.

Таким образом, ТД одинаковой силы отталкиваются, и система обладает минимальной энергией, когда они выходят на поверхность. Сила взаимодействия, как и в плоском случае [1], определяется произведением сил дефектов, однако от расстояния между ними не зависит. Последнее подтверждает предположение, высказанное в работе [7].

В рамках предложенного подхода можно рассмотреть взаимодействие ТД с плоской поверх-

Таблица 1. Значения свободной энергии Франка для ТД силы S

S	$E_0(S)/\pi KR$	$\tilde{E}_0(S)/\pi KR$	S	$E_0(S)/\pi KR$	$\tilde{E}_0(S)/\pi KR$
1	8	8	-1	8/3	8/3
2	15.19	16	-2	7.64	7.47
3	26.56	28.27	-3	15.76	15.92
4	42.06	44.50	-4	27.59	28.24
5	61.67	64.69	-5	43.33	44.48
6	85.37	88.85	-6	63.06	64.68
9	180.77	185.22	-9	146.52	149.11
11	264.49	269.41	-11	221.93	225.32
14	420.19	425.64	-14	365.47	369.57

Примечание. $E_0(S)$ – для точных решений $\alpha(\theta)$; $\tilde{E}_0(S)$ – для аппроксимационных функций $\tilde{\alpha}(\theta)$.

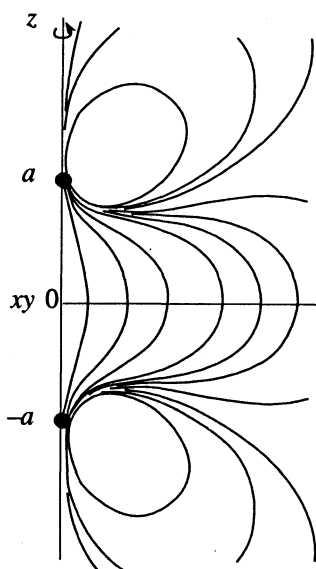


Рис. 1. Аппроксимационные линии поля директора для системы двух ТД сил $S^+ = S^- = +2$.

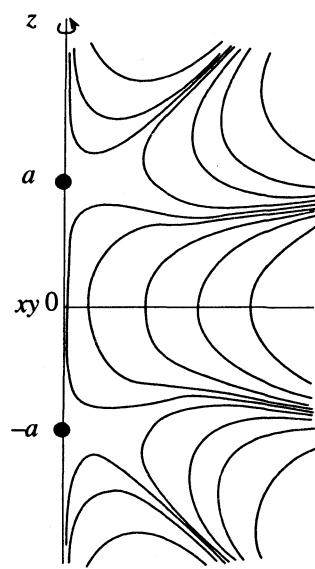


Рис. 2. Аппроксимационные линии поля директора для системы двух ТД сил $S^+ = S^- = -2$.

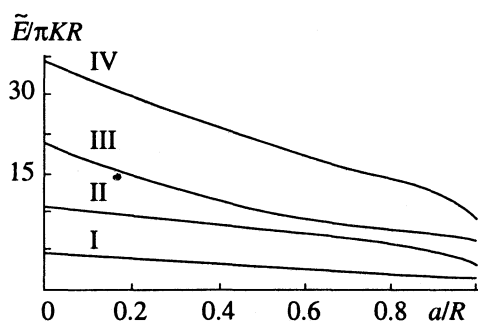


Рис. 3. Функции $\tilde{E}(S_0)/\pi KR = f(a/R)$, где $S^+ = S^- = S_0$ для случаев $S_0 = -1$ (I), $+1$ (II), -2 (III), $+2$ (IV).

ностью. Для этого расположим систему двух ТД одинаковой силы так, как показано на рис. 1, 2. Сохраняя ориентацию директора в каждой точке плоскости xy прежней, удалим полупространство с $z < 0$. Плоскость xy при этом будет представлять собой поверхность раздела сред, на которой заданы нормальные граничные условия, а распределение директора в полупространстве $z \geq 0$ не изменится. Поэтому можно использовать те же аппроксимационные функции $\tilde{\alpha}(\theta)$ (6), полагая при интегрировании $z \geq 0$. При этом получается зависимость энергии взаимодействия E^* от расстояния a между ТД и поверхностью, аналогичная (7):

$$E^*(S_0, a) = \tilde{E}_0(2S_0)/2 + \pi K g(S_0, a/R)/2. \quad (9)$$

Так, ТД отталкиваются от поверхности с постоянной силой, зависящей только от квадрата силы дефекта

$$f = -\pi K I S_0^2/2. \quad (10)$$

В заключение отметим, что если в выражении (7) перейти к пределу $a \rightarrow R$ при $S^+ = S^-$, то

имеем значение $\tilde{E}_b \approx 4.5\pi KR$ для биполярной структуры. Оно отличается от значения $E_b = 5\pi KR$, полученного в [8], только числовым множителем. Это связано с различиями в конфигурациях директора: в [8] линии поля представляют собой эллипсы, здесь же они берутся в виде дуг окружностей. Отсутствие точного решения не позволяет сравнить эти результаты с ним и выбрать более адекватное приближение. Однако преимуществом данного подхода является возможность изучения взаимодействий объемных ТД произвольных сил.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chandrasekhar S., Ranganath G. // Adv. Phys. 1986. V. 35. N. 3. P. 507.
2. Курик М.В., Лаврентович О.Д. // Успехи физ. наук. 1988. Т. 154. № 3. С. 381.
3. Де Жен П. Физика жидких кристаллов. М.: Мир, 1977. С. 169.
4. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория упругости. М.: Наука, 1987. С. 190.
5. Кушнарев С.В., Кушнарева Т.В., Першин В.К. // Кристаллография. 1992. Т. 37. № 4. С. 994.
6. Kushnaryov S.V., Kushnaryova T.V., Pershin V.K. Summer European Liquid Crystal Conference. Abstracts. V. 2. Lithuania, 1991. P. 118.
7. Brinkman W.F., Cladis P.E. // Phys. Today. 1982. V. 35. N. 5. P. 48.
8. Dubois-Violette E., Parodi O. // J. Phys. (France). 1969. V. 30. P. 4 - 57.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.194

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ
АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА КОБАЛЬТА(III)
И ЕГО γ -ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ
ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ЭМИССИОННОЙ
И ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© 1993 г. О. Л. Щека, А. Ю. Устинов, В. Д. Юматов

Научно-исследовательский физико-технический институт
при Дальневосточном государственном университете, Владивосток

Поступила в редакцию 10.08.92 г.

Методами рентгеновской эмиссионной и фотоэлектронной спектроскопии изучено электронное строение четырех β -дикетонатных комплексов кобальта(III): $\text{Co}(\text{AAX})_3$, $\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$. Установлены порядок следования и структура верхних заполненных молекулярных орбиталей. Показано, что основной вклад в химическую связь металл-лиганды для всех исследованных соединений вносит $n(e)-\text{Co } 3d(e_e)$ -взаимодействие. На основании анализа рентгеновских спектров различных серий и фотоэлектронных спектров, сведенных к единой шкале энергий ионизации, выявлено влияние np -орбиталей галогенов на структуру орбиталей хелатных колец в области энергий ионизации 10 - 15 эВ для бром- и иод- γ -замещенных ацетилацетоната кобальта(III).

Фотоэлектронное (ФЭ) исследование электронной структуры ацетилацетоната кобальта(III) проводилось в работах [1 - 3]. Но ни в одной из них не удалось однозначно установить порядок следования и структуру верхних заполненных молекулярных орбиталей (МО) комплекса. В [2] приводятся также измеренные ФЭ-спектры хлор- и бром- γ -замещенных $\text{Co}(\text{AA})_3$. Исследовалось поведение первых полос спектров с целью более надежного их отнесения. Но и выводы этой работы относительно трех первых полос ФЭ-спектра $\text{Co}(\text{AA})_3$ не могут быть признаны удовлетворительными.

Мы дополнили данные ФЭ-спектроскопии рентгеновскими эмиссионными спектрами $\text{Co}(\text{AAX})_3$ ($\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), полученными в газовой фазе по методике, описанной в [4]. Рентгеновские эмиссионные спектры обладают высокой характеристичностью, что позволяет исследовать систему МО как бы "с точки зрения" различных атомов. Извлекаемая при этом информация позволяет надежно установить структуру верхних заполненных МО изучаемого соединения, определить характер химической связи в нем. В данной работе мы приводим CoL_α - и OK_α -спектры для всех четырех комплексов, что наряду с данными ФЭ-спектроскопии позволило нам решить поставленную задачу описания электронного строения ацетилацетоната кобальта(III) и изменения структуры валентных МО при γ -замещении водорода атомами галогенов.

На рис. 1 приведены рентгеновские эмиссионные (CoL_α , OK_α) и ФЭ-(HeI) спектры $\text{Co}(\text{AA})_3$, со-

поставленные в единой шкале энергий ионизации (E). Комплексный анализ экспериментальных данных, а также результатов расчетов, выполненных методом ППДП/2 с параметризацией Клэка, позволяет нам утверждать, что первая полоса ФЭ-спектра соответствует ионизации МО симметрии e , построенной в основном из орбиталей лигандов π_3 -типа. Небольшой вклад в эту МО дают также $\text{Co } 3d$ -атомные орбитали (АО), причем $\pi_3(e)-\text{Co } 3d(e_e)$ -перекрывание отрицательное.

Ионизация МО $a_2(\pi_3)$ приводит к появлению второй полосы ФЭ-спектра. В комплексах симметрии D_3 (а именно к таким относятся рассматриваемые соединения) $3d$ -орбитали металла преобразуются по неприводимым представлениям a_1, e, e_e (МО e, e_e коррелируют с орбиталями соответственно t_{2g}, e_g симметрии октаэдрического комплекса). Следовательно, $3d$ -орбитали металла не могут давать вклад в МО a_2 . Таким образом, вторая МО $\text{Co}(\text{AA})_3$ имеет исключительно лигандный характер. Ранее нами установлено, что для незамещенных $трис$ -ацетилацетонатов переходных металлов МО, построенные при участии лигандных орбиталей π_3 -типа, имеют невысокую $O 2p$ -заселенность [4, 5]. Отсутствие заметных особенностей на коротковолновой стороне OK_α -спектра (рис. 1б) подтверждает это заключение.

Третья полоса ФЭ-спектра появляется за счет ионизации двух близлежащих МО симметрии e, a_1 , построенных в основном из $\text{Co } 3d$ -АО. В первую из них помимо $3d(e_e)$ -орбиталей металла неболь-

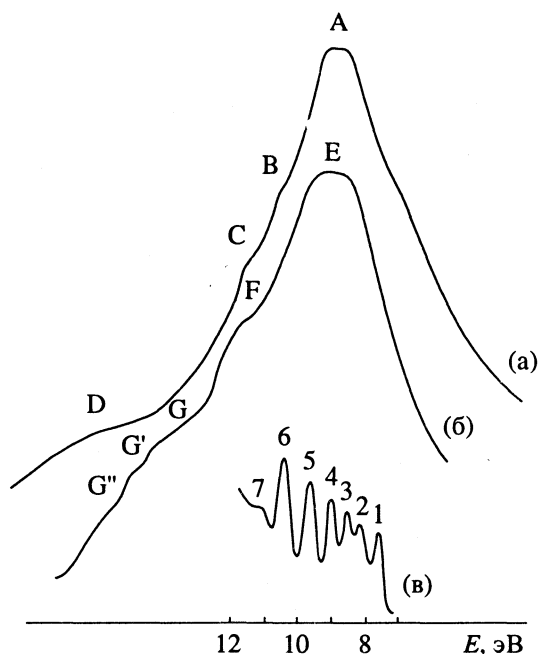


Рис. 1. Рентгеновские эмиссионные CoL_{α} (а), OK_{α} (б) и ФЭ HeI (в) спектры $Co(AA)_3$; E – энергия ионизации.

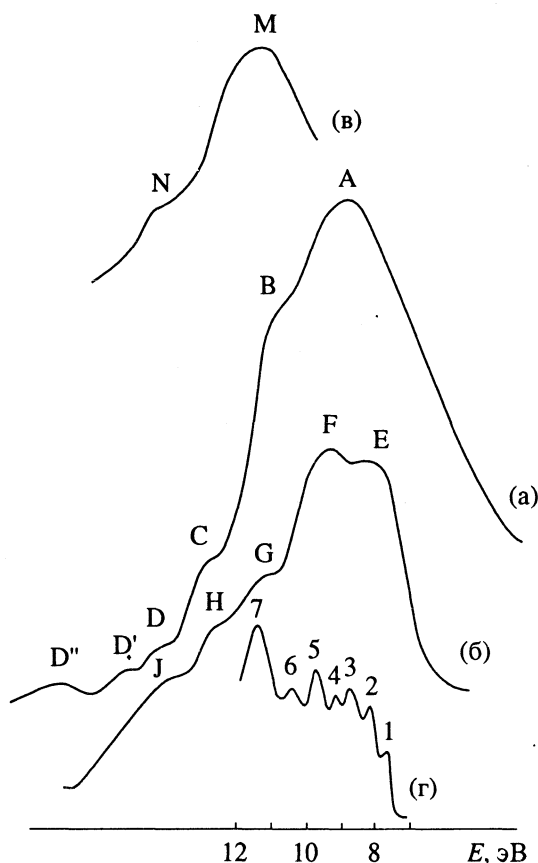


Рис. 2. Рентгеновские эмиссионные CoL_{α} (а), OK_{α} (б), ClK_{β} (в) и ФЭ HeI (г) спектры $Co(AACl)_3$. Спектр (г) воспроизведен из [2].

шой (~20%) вклад дают π_3 -орбитали лигандов (перекрывание положительное). Во второй, вероятно, имеется еще меньший вклад орбиталей лигандов (n_+ -типа, ~10%, перекрывание $Co\ 3d(a_1)-n_+(a_1)$ отрицательное). Главный максимум (А) CoL_{α} -спектра расположен в той же энергетической области, что и третья полоса ФЭ-спектра. Это подтверждает правильность нашего отнесения данной полосы.

Четвертая полоса ФЭ-спектра соответствует МО a_2 , являющейся продуктом взаимодействия n_- -орбиталей лигандов. Вклада $3d$ -АО кобальта здесь нет. Этот вклад весьма существен в МО симметрии e , ответственной за пятую полосу ФЭ-спектра, причем взаимодействие $n_-(e)-Co\ 3d(e_e)$, за счет которого строится указанная МО, вносит основной вклад в образование химической связи металла с лигандами. Большая интенсивность максимума E OK_{α} -спектра свидетельствует о высокой O $2p$ -заселенности МО $a_2(n_-)$, $e(n_- + Co\ 3d)$.

Шестую полосу ФЭ-спектра мы относим к орбиталям симметрии a_1 , e , построенным в основном из лигандных уровней n_+ -типа. В каждую из них вносят небольшой вклад и $Co\ 3d$ -АО (в МО a_1 он совсем мал). В обоих случаях перекрывание положительное. Таким образом, взаимодействия $n_+(a_1)-Co\ 3d(a_1)$, $n_+(e)-Co\ 3d(e_e)$ также дают вклад в химическую связь металла с лигандами. Энергетическое положение наплыва B на CoL_{α} -спектре подтверждает наличие $Co\ 3d$ -заселенности в МО $a_1(n_+ + Co\ 3d)$, $e(n_+ + Co\ 3d)$.

Седьмая полоса ФЭ-спектра образована за счет МО a_1 , e , построенных почти полностью из лигандных орбиталей π_2 -типа. Вклад $Co\ 3d$ в эти МО мал.

Максимумы C и F CoL_{α} - и OK_{α} -спектров соответственно лежат в одной энергетической области. Согласно нашим расчетам, здесь должны располагаться МО, построенные из лигандных орбиталей π_1 -типа. Максимум C указывает на возможность участия в построении этих МО $3d$ -АО кобальта.

Длинноволновые наплывы G, G', G'' OK_{α} -спектра обусловлены переходами с МО, образующих σ -систему хелатных колец. Максимум D CoL_{α} -спектра свидетельствует о присутствии в этой энергетической области небольшой $Co\ 3d$ -заселенности. Но выполненные расчеты и проведенное ранее исследование *трис*- β -дикетонатных комплексов других $3d$ -металлов [4, 5] указывают на малую вероятность участия глубоких σ -МО в построении химической связи металл-лиганды.

При замещении атомов водорода в γ -положениях лигандов на атомы хлора происходит некоторая стабилизация МО комплекса. Энергия стабилизации мала (~0.1 - 0.2 эВ), но больше ошибки ФЭ-эксперимента (~0.05 эВ) [2, 3]. На рис. 2 приведены рентгеновские эмиссионные (CoL_{α} , OK_{α}) и ФЭ-HeI спектры $Co(AACl)_3$. Здесь же приведен ClK_{β} -спектр. В силу особенностей эксперимента он обладает невысоким энергетическим разреше-

нием, но все же позволяет судить об энергии ионизации $Cl\ 3p$ -АО. Интерпретация приведенных спектров близка к проведенной выше для $Co(AA)_3$. Но все же есть существенные отличия, на которых и следует остановиться.

Прежде всего мы хотим отметить, что первые шесть полос ФЭ-спектра $Co(AACl)_3$ образованы за счет ионизации таких же МО, как и для $Co(AA)_3$. Но структура самих орбиталей претерпевает ряд изменений. Так, из уменьшения интенсивности первой полосы ФЭ-спектра можно заключить об уменьшении вклада лигандных орбиталей в МО симметрии $e(\pi_3(e)-Co\ 3d(e_i))$ и соответственно увеличении в ней вклада $3d$ -АО металла. На OK_α -спектре рядом с главным максимумом F , соответствующим переходам с МО, построенным при участии лигандных уровней n_- -типа, появляется интенсивный коротковолновой максимум E . Он указывает на увеличение О $2p$ -заселенности МО симметрии $e(\pi_3-Co\ 3d)$, $a_2(\pi_3)$ по сравнению с аналогичными орбиталями ацетилацетоната кобальта(III). Вероятно, в этом проявляются π -донорные свойства хлора. Как и в предыдущем соединении, основное участие в построении химической связи металл-лиганды принимает МО $e(n_-(e) + Co\ 3d(e_e))$. Ей соответствует пятая полоса ФЭ-спектра.

Значительно увеличилась интенсивность седьмой полосы ФЭ-спектра. Это объясняется тем, что наряду с МО $a_1(\pi_2 + Co\ 3d)$, $e(\pi_2 + Co\ 3d)$ вклад в нее дает ионизация $3p$ -АО хлора и подтверждается интенсивным максимумом $M\ ClK_\beta$ -спектра, показывающим энергетическое положение МО, построенных из $Cl\ 3p$ -АО.

Максимумы C и $H\ CoL_\alpha$ и OK_α -спектров соответственно мы относим к переходам с МО, построенным из π_1 -орбиталей лигандов при небольшом участии $Co\ 3d$ -АО.

Длинноволновой максимум $J\ OK_\alpha$ -спектра обусловлен переходами с глубоких σ -МО $Co(AACl)_3$. Наличие в этой же энергетической области максимумов $D, D', D''\ CoL_\alpha$ -спектра свидетельствует о присутствии в этих МО незначительной $Co\ 3d$ -заселенности. Что касается длинноволнового максимума $N\ ClK_\beta$ -спектра, то он образован за счет переходов с σ_{C-Cl} -связывающих МО.

Большинство сделанных выше замечаний об особенностях электронного строения $Co(AACl)_3$ справедливо и для $Co(AABr)_3$. Сложен для анализа имеющий очень "заплывшую" структуру CoL_α -спектр этого соединения (рис. 3а). В OK_α -спектре (рис. 3б) имеется одна очень важная особенность. Сравнивая его с аналогичными спектрами, приведенными на первых двух рисунках, можно отметить уменьшение интенсивности зарегистрированного излучения переходов с МО, имеющих энергию ионизации $\sim 11 - 12$ эВ, и, наоборот, ее увеличение в области ~ 15 эВ. Мы считаем, что это происходит вследствие "выдавливани-

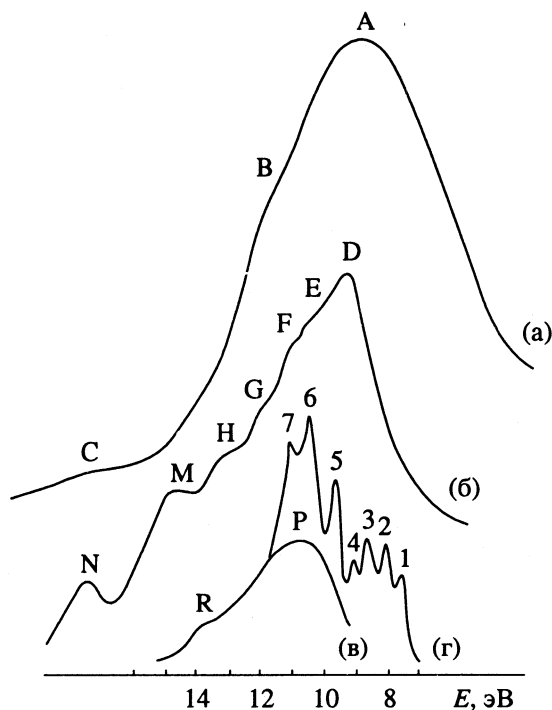


Рис. 3. Рентгеновские эмиссионные CoL_α (а), OK_α (б), BrK_β (в) и ФЭ HeI (г) спектры $Co(AABr)_3$. Спектр г воспроизведен из [2].

ния" орбиталями, построенными из $4p$ -АО брома, σ -МО хелатного кольца, имеющих заметный О $2p$ -вклад. Тем самым повышается связывающий характер последних.

Что касается ФЭ-спектра $Co(AABr)_3$ (рис. 3г), воспроизведенного из [2], то отличия энергий ионизации верхних заполненных МО от аналогичных орбиталей $Co(AACl)_3$ находятся в пределах ошибки эксперимента. Сделанное нами отнесение первых пяти полос ФЭ-спектра бром-γ-замещенного ацетилацетоната кобальта такое же, как и для $Co(AA)_3$, $Co(AACl)_3$. Высокая интенсивность шестой полосы этого спектра свидетельствует о том, что в ее построении наряду с МО $a_1(n_+ + Co\ 3d)$, $e(n_+ + Co\ 3d)$ участвуют орбитали, сформированные из $Br\ 4p$ -АО. Энергия ионизации $4p$ -орбиталей брома несколько выше, чем для $3p$ -орбиталей хлора. Это и объясняет появление МО, построенных из $Br\ 4p$ АО, в энергетической области лигандных орбиталей n_+ -типа. Максимум $P\ BrK_\beta$ спектра (рис. 3в) подтверждает это (интерпретация данного спектра аналогична проведенной выше интерпретации ClK_β -спектра $Co(AACl)_3$).

Седьмая полоса ФЭ-спектра $Co(AABr)_3$ сформирована за счет орбиталей, построенных из np -АО галогенов с возможным вкладом МО $a_1(\pi_2 + Co\ 3d)$, $e(\pi_2 + Co\ 3d)$.

Наплывы F и $G\ OK_\alpha$ -спектра (рис. 3б) указывают на заметную О $2p$ -заселенность лигандных орбиталей π_2 - и π_1 -типа в $Co(AABr)_3$, а лежащий в

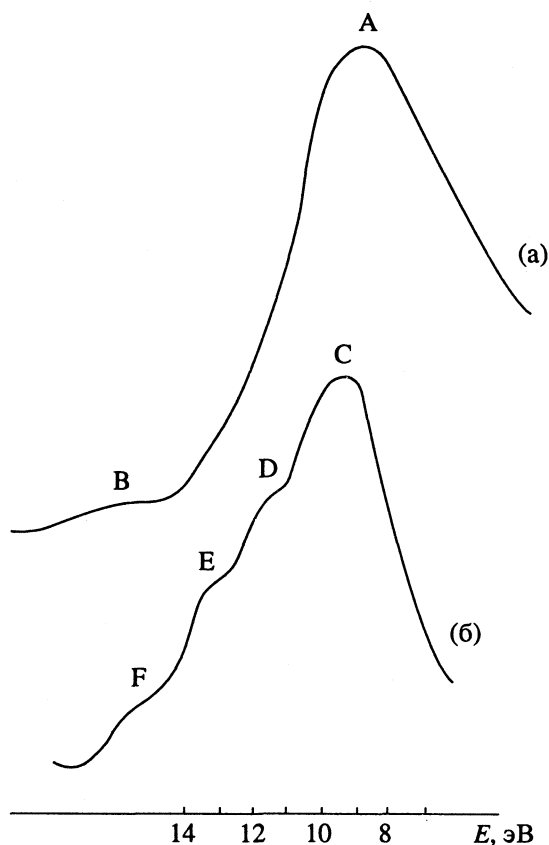


Рис. 4. Рентгеновские эмиссионные CoL_{α} (a) и OK_{α} (б) спектры $Co(AAI)_3$.

той же энергетической области максимум *B* CoL_{α} -спектра – на возможное смешивание с этим орбиталями $3d$ -АО кобальта.

Длинноволновые максимумы *H*, *M*, *N*, OK_{α} -спектра соответствуют переходам с σ -МО хелатных колец, а крайне низкая интенсивность максимума *C* CoL_{α} -спектра позволяет заключить о практически полном отсутствии $Co\ 3d$ -вклада в указанные МО.

Все отмеченные выше особенности электронного строения $Co(AABr)_3$ не приводят к изменению характера химической связи металл–лиганды. Так же, как и для двух рассмотренных выше соединений, основное участие в этой связи принимает орбиталь симметрии $e(n_{-}(e) + Co\ 3d(e_e))$.

Получить качественный ФЭ-спектр $Co(AAI)_3$ не удалось. При радиационном нагреве в кювете спектрометра ЭС 3201 происходил частичный распад данного соединения [3], что, естественно, влияло на качество и достоверность получаемой информации. Поэтому мы ограничимся приведением на рис. 4 только рентгеновских спектров, что не позволяет провести детальный анализ электронного строения $Co(AAI)_3$, но оставляет

возможность установить некоторые закономерности структуры валентных МО этого комплекса.

CoL_{α} -спектр $Co(AAI)_3$ очень похож на аналогичный спектр $Co(AABr)_3$ и отличается лишь тем, что имеет еще меньше структурных особенностей. Менее контрастна и структура OK_{α} -спектра иод- γ -замещенного ацетилацетоната кобальта(III). Тем не менее из его анализа можно сделать те же выводы относительно роли np -орбиталей галогена (в данном случае $I\ 5p$ -АО) в области энергии ионизации 10 - 15 эВ, что и для $Co(AABr)_3$, только “выталкивающая” роль $I\ 5p$ -АО здесь проявляется менее заметно.

Структура верхних заполненных $MOCo(AAI)_3$, вероятно, та же, что и для $Co(AABr)_3$. Единственным отличием может оказаться появление МО, построенных из np -АО галогена, выше орбиталей $a_1(n_{+} + Co\ 3d)$, $e(n_{+} + Co\ 3d)$. По своей энергии ионизации они приблизятся к МО $e(n_{-} + Co\ 3d)$. Технически получение IK_{β} -спектра по используемой нами методике не представлялось возможным. Но у нас нет никаких оснований делать вывод о принципиальных отличиях такого спектра от приведенных на рис. 2 и 3 рентгеновских спектров галогенов.

Таким образом, проведя анализ полученных рентгеновских эмиссионных и фотоэлектронных спектров комплексов $Co(AAX)_3$ ($X = H, Cl, Br, I$), мы установили, что замена атомов водорода в γ -положении лигандов на атомы галогенов приводит к некоторой стабилизации электронных систем хелатных колец. Во всех рассмотренных комплексах основной вклад в образование химической связи металла с лигандами вносит $Co\ 3d(e_e) - n_{-}(e)$ -взаимодействие. Для $Co(AABr)_3$ обнаружено “выдавливание” орбиталями, построенными из np -АО галогенов, σ -МО хелатных колец в область больших энергий ионизации, что повышает связывающий характер последних; этот же вывод, вероятно, справедлив и для $Co(AAI)_3$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Evans S., Hamnett A., Orchard A.E., Lloyd D.R. // Disc. Faraday Soc. 1972. V. 54. P. 227.
2. Brittain H.G., Horozoglu G., Baker A.D. // J. Electr. Spectr. Relat. Phenom. 1979. V. 16. N. 1/2. P. 107.
3. Устинов А.Ю. Фотоэлектронные спектры и электронная структура моно- и трис- β -дикетонатов металлов: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л.: ЛГУ, 1990. 16 с.
4. β -Дикетонаты металлов / Под ред. Л.И. Мартыненко. Владивосток: Изд-во ДВГУ, 1990. Т. 1. С. 50.
5. Щека О.Л., Вовна В.И., Юматов В.Д. // Координац. химия. 1992. Т. 18. № 6. С. 599.

УДК 535.372

ТОНКАЯ СТРУКТУРА СПЕКТРОВ ФЛЮОРЕСЦЕНЦИИ ТЕТРАГИДРОКСИАНТРАХИНОНА, АДсорБИРОВАННОГО НА КРЕМНЕЗЕМАХ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 1993 г. Е. А. Гаспилович*, К. В. Михайлова*, А. М. Еременко**, Н. П. Смирнова**

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

**Академия наук Украины, Институт химии поверхности, Киев

Поступила в редакцию 30.09.92 г.

Установлены особенности взаимодействия поверхности кремнезёмов (силикагеля и аэросила) с разными структурными элементами молекулы тетрагидроксиантрахинона: электронодонорными группами – фенильными фрагментами (I) и фрагментами с внутримолекулярной водородной связью между карбонильной группой и гидроксильной группой (II). Использован метод селективной тонкоструктурной спектроскопии при 4.2 К для получения структурных электронно-колебательных спектров адсорбированных молекул. Зарегистрированы зависимости внутримолекулярных взаимодействий фрагментов I и II от характеристик поверхности кремнезёма, а также изменения взаимодействий с поверхностью силикагеля (пористой) со временем. Сделано заключение, что неполированная структура кремнезёма (аэросил) не вызывает изменений взаимодействий во времени, однако взаимодействия с поверхностью приводят к понижению симметрии ядерной конфигурации молекулы, особенно в ее фрагменте II.

Исследования тонкоструктурных электронно-колебательных (вибронных) спектров сложных молекул ароматических соединений с гетероатомами в парах и твердых растворах показали, что собственно межмолекулярные взаимодействия в инертных твердых растворах (поликристаллических растворах в *n*-октане при 4.2 К) не вызывают заметных изменений (с погрешностью ~10 - 20%) ядерной конфигурации молекул, для которых не характерна поворотная изомерия [1]. Представляют интерес исследования вибронных спектров таких молекул в иных условиях межмолекулярных взаимодействий: слабых взаимодействий адсорбированных молекул с молекулами адсорбирующей поверхности. Методы селективной спектроскопии позволяют получать тонкоструктурные вибронные спектры молекул ароматических соединений, адсорбированных на поверхности высокодисперсных кремнезёмов [2, 3]. Сделан вывод, что основным механизмом взаимодействия является физическая адсорбция.

Гидроксиантрахиноны широко применяются как промежуточные продукты при производстве антрахиновых красителей. В результате присоединения гидроксигруппы к углеводородному скелету хинона неподеленная пара электронов кислорода группы ОН (*l*-электронов на атомной $2p_x$ -орбитали) участвует в π -сопряжении [4, 5]. Самой длинноволновой интенсивной полосе в спектре поглощения ($S_1 \leftarrow S_0$) соответствует переход в возбужденное электронное π/π^* -состоя-

ние. Особенность α -производных антрахинона заключается в образовании внутримолекулярной водородной связи с участием водорода ОН-группы и кислорода карбонильной группы $C=O$. В твердом растворе 1,4,5,8-тетрагидро-9,10-антрахинона (А) в *n*-октане энергия W внутримолекулярных водородных связей (ВМВС) увеличивается в электронном состоянии S_1 по сравнению с S_0 , согласно данным тонкоструктурной вибронной спектроскопии, на 1.8 - 2 ккал/моль и составляет 7.9 - 8.1 ккал/моль [6]. Изменение W при изменении электронного состояния одинаково в каждой из четырех ОН-групп. Спектр флуоресценции твердого раствора А не противоречит отнесению ядерной конфигурации А к группе симметрии D_{2h} . При замене неполярного растворителя на полярный полоса поглощения $S_1(\pi/\pi^*) \leftarrow S_0$ смещается очень мало.

Итак, в условиях слабых межмолекулярных взаимодействий симметрия равновесной ядерной конфигурации молекулы А почти не отличается от D_{2h} [1, 5] (сравнивались пары и растворы). В этом случае в спектре флуоресценции наблюдаются полносимметричные колебания (класса a_{1g}), им соответствуют основные интенсивные линии спектра; не запрещается появление колебаний класса b_{3g} . Характерно определенное распределение интенсивности среди соответствующих вибронных линий с максимумами ν_K^n . В случае более существенных межмолекулярных взаимодей-

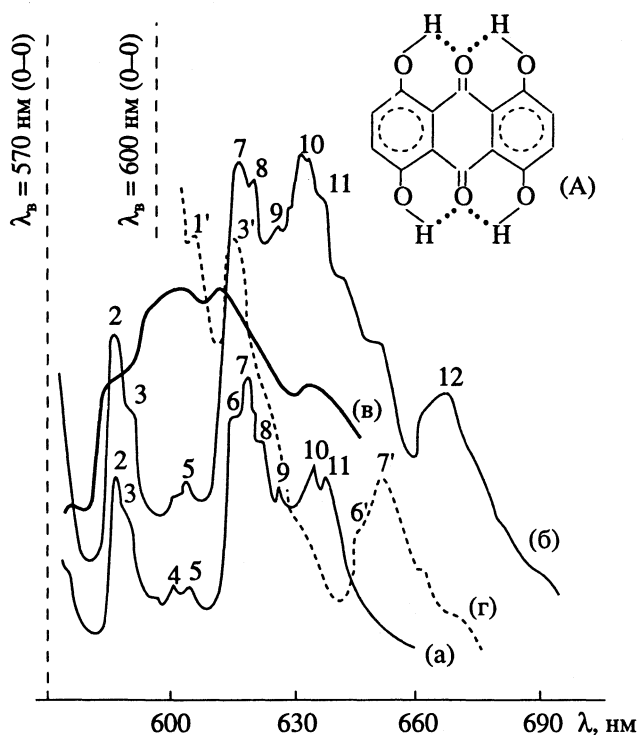


Рис. 1. Спектры флуоресценции молекул 1,4,5,8-тетрагидрокси-9,10-антрахинона, адсорбированных на поверхности силикагеля: (а) – образец I (термообработка при 500°C), свежеприготовленный; (б) – образец II (термообработка при 700°C), свежеприготовленный; (в) и (г) – образец IIC (результат старения) при $\lambda_{\text{в}} = 570$ и 600 нм соответственно. Частота чисто электронного перехода ν_{00} совпадает с частотой возбуждения (указаны $\lambda_{\text{в}}$, нм); 4,2 К; цифрами $K = 1, 2, \dots, 12$ отмечены максимумы линий с частотами ν_K^{fl} . Значениям K соответствуют следующие величины $\nu_K^{\text{fl}} - \nu_{00}$: 2 – 485, 3 – 550, 4 – 850, 5 – 970, 6 – 1302, 7 – 1390, 8 – 1470, 9 – 1594, 10 – 1770, 11 – 1870, 12 – 2672, 1' – 270, 3' – 530, 6' – 1302, 7' – 1404 см^{-1} .

вий должно, в первую очередь, изменяться распределение интенсивности среди линий; могут появляться также частоты остальных колебаний молекулы. Сами частоты колебаний обычно мало изменяются в случае физической адсорбции молекул.

Спектральное поведение антрахинонов в гетерогенных средах не исследовалось. Вместе с тем, изучение вибронных спектров этих молекул, помещенных в неизотропную среду, такую как кремнезем, выявляет особенности влияния ОН-групп поверхности SiO_2 на ВМВС молекул красителя, его спектральную и фотостойкость.

В настоящей работе получены и проанализированы спектры флуоресценции молекул А на поверхности модификаций кремнезема: пористого силикагеля и непористого аэросила при селективном лазерном возбуждении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Силикагель (СГ) лабораторного получения (удельная поверхность $s_{\text{уд}} = 200 \text{ м}^2/\text{г}$) и аэросил (АС) А-300 ($s_{\text{уд}} = 260 \text{ м}^2/\text{г}$) подвергали предварительной термообработке при 500°C и 700 °C, А очищали путем многократной перекристаллизации в этаноле. Адсорбцию на образцы SiO_2 проводили из растворов в этаноле и *n*-гексане, величины адсорбции составляли 1.0 - 10% от монослойного покрытия. Спектр флуоресценции адсорбированных молекул А возбуждали перестраиваемым лазером на красителе (незамещенном роданине) с накачкой второй гармоникой лазера на алюмоиттриевом гранате с частотой 12.5 Гц. Ширина возбуждающей линии лазера на красителе составляла 0.3 нм. Флуоресценция при $T \leq 10 \text{ К}$ регистрировалась на спектрометре ДФС-32 двухканальным измерителем импульсных сигналов.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Спектры флуоресценции А на СГ. Отметим следующие особенности этих спектров (рис. 1).

1. Неоднородное уширение. При изменении частоты возбуждающего света в диапазоне 200 см^{-1} (570 - 576 нм) возбуждаются резонансно разные центры свечения, и соответственно сдвигается спектр флуоресценции с характерной колебательной структурой (спектр а частоты колебаний см. в подписи к рис. 1).

2. Слабое взаимодействие А с поверхностью СГ. Наблюдается малое изменение частоты чисто электронного перехода 0-0 (ν_{00}), измеренной в спектрах флуоресценции А при 4.2 К на кремнеземе (СГ) и в твердом растворе в *n*-октане: $\nu_{00} = 17540$ и 17665 см^{-1} соответственно. В спектрах как адсорбированных молекул А, так и молекул в твердых растворах, наиболее сильные линии с максимумами ν_K^{fl} ($K = 2, 3, 6, 7$) соответствуют переходам с возбуждением деформационных и валентно-деформационных колебаний фенильных фрагментов ($\nu_i = 480$, $\nu_r = 550$ и $\nu_n = 1390 \text{ см}^{-1}$) и деформационных колебаний групп СОН ($\nu_K \leq 1302 \text{ см}^{-1}$). Отметим, что в спектре адсорбированных молекул А вибронные линии уширены (вследствие наложения фонных крыльев), поэтому погрешность определения частот колебаний достигает $\pm 25 \text{ см}^{-1}$.

3. Зависимость спектра флуоресценции А от способа приготовления поверхности СГ (спектры а, б на рис. 1). В спектрах образцов I и II с различной температурой активации СГ различается интенсивность длинноволновой компоненты спектра флуоресценции адсорбированных молекул А (см. максимумы $K = 10, 11$). Эта компонента спектра соответствует, по-видимому, иным центрам свечения А, для которых величина ν_{00} соответ-

ствуется >620 нм. По аналогии с антрацена на СГ [2] можно предположить, что такими центрами являются ассоциаты А, находящиеся либо на поверхности, либо в порах СГ в отличие от других центров, соответствующих одиночным молекулам А на поверхности СГ. Вклад данного длинноволнового максимума в интегральную интенсивность полосы флуоресценции существенно возрастает при увеличении температуры активации СГ (в спектре образца II).

4. Наличие эффекта старения (после полугодового хранения образца в вакуумированной кювете на дневном свете (спектры в, г)). В результате старения образца II в спектре молекул А появляется дополнительный интенсивный максимум в области 600 нм, вся колебательная структура размывается. Это видно из сравнения спектров флуоресценции (б, в), полученных при одинаковой частоте возбуждающего света. Селективное возбуждение $\lambda_{\text{в}} = 600$ нм позволило зарегистрировать структуру спектра флуоресценции этой появившейся новой (назовем ее ПС) модификации А на СГ (спектр г) с частотой $\nu_{00} = 16667 \text{ см}^{-1}$ (600 нм).

Из сравнения структурных спектров образцов II и ПС (кривые б, г) видно некоторое перераспределение интенсивности среди вибронных линий, связанных с высокочастотными фундаментальными колебаниями (линии ν_K^{fl} , $K = 6', 7'$) и низкочастотными колебаниями бензольных фрагментов ($K = 3'$). Интерпретировать такое изменение спектров в настоящее время затруднительно; можно предположить, что та модификация А на СГ, которой соответствует ν_{00} в области ≥ 620 нм, неустойчива во времени и переходит в модификацию с ν_{00} в области ≈ 600 нм. Уменьшение интенсивности вибронных линий с $K = 6', 7'$ в таком спектре связано, по-видимому, с изменениями ВМВС между группами C=O и C=OH адсорбированной молекулы А.

В случае СГ можно ожидать диффузию А с его поверхности в поры; известен также эффект "старения" пор [7], в результате чего в порах изменяется кривизна поверхности так, что межмолекулярная водородная связь между адсорбированной молекулой и группами SiOH кремнезема усиливается. Эффект "старения" не обнаружен при исследованиях углеводородных ароматических соединений в качестве адсорбированных молекул. Поэтому источником его существования для молекул А, является, по-видимому, наличие в них групп OH и C=O , которые, как и π -система фенильных фрагментов молекулы, могут взаимодействовать с поверхностью кремнезема. Можно предположить, что уменьшение относительной интенсивности максимумов ν_K^{fl} , связанных с высокочастотными колебаниями ν_K и ν_n , обусловлено ослаблением ВМВС в А в результате

усиления межмолекулярных взаимодействий с кремнеземом при его "старении".

Спектры флуоресценции А на АС, как и спектры А на СГ, неоднородно уширенные, получены нами при изменении $\lambda_{\text{в}}$ от 548 до 550 нм (в интервале 330 см^{-1}). Таким образом, замена адсорбирующей поверхности (СГ на АС) вызывает сдвиг флуоресценции молекул А в коротковолновую сторону на $\sim 700 \text{ см}^{-1}$. При этом оказывается, что частоты ν_{00} молекул А в парах и на поверхности АС (при $\lambda_{\text{в}} = 548$ нм) различаются лишь на $\sim 400 \text{ см}^{-1}$.

Изменение концентрации адсорбированных молекул А на порядок не приводит к существенным изменениям спектра флуоресценции, т.е. не появляются какие-либо новые максимумы; лишь при максимальной из концентраций ($5.4 \times 10^{-4} \text{ г/г}$) наблюдалась реабсорбция на частоте ν_{00} . В спектре флуоресценции А на АС удалось зарегистрировать слабые бесфононные линии с ширинами $\sim 14 \text{ см}^{-1}$ на фоне более широких интенсивных полос, основу которых составляют фононные крылья. В таком спектре точность регистрации частот колебаний молекулы составила $\pm 5 \text{ см}^{-1}$. Эти частоты колебаний в основном электронном состоянии А на АС сопоставлены нами с соответствующими частотами, измеренными в тонкоструктурных спектрах флуоресценции твердых растворов (табл. 1).

Частоты фундаментальных колебаний в А на АС не отличаются от таковых для А в растворах. Однако в спектре флуоресценции адсорбата обнаружены частоты других фундаментальных колебаний, не наблюдаемые в спектрах растворов (см. в табл. 1 частоты, соответствующие вибронным линиям с номерами $N = 2, 4, 10, 12$). Появление в вибронном спектре колебаний классов b_{2u} , b_{1u} , a_{1u} возможно при понижении до симметрии C_{2v} или C_2 равновесной ядерной конфигурации А.

Спектр флуоресценции А на АС существенно более размыт (из-за сильных фононных крыльев) по сравнению со спектром А в твердых растворах. Это обстоятельство не позволяет сравнить в них на количественном уровне значения интенсивностей ν_N^{fl} вибронных линий с максимумами ν_N^{fl} . Однако сравнение спектров флуоресценции А на СГ (спектр а на рис. 1) и на АС показало, что в последнем относительная наблюдаемая интенсивность вибронных линий $I_{\text{отн}}$ с максимумами $\nu_{00} - \nu_K$, $\nu_{00} - \nu_n$, связанных с высокочастотными колебаниями, существенно ниже, чем линии с $\nu_{00} - \nu_r$. Так, значения $I_{\text{отн}}$ составляют 0.6 и 1.3 в спектрах А на АС и СГ (образец I) соответственно. Такое изменение интенсивности можно связать (по аналогии с эффектом "старения" на СГ) с ослаблением ВМВС в молекулах А, адсорбированных на АС, по сравнению со случаем адсорб-

Таблица 1. Интерпретация и частоты колебаний, наблюдаемых в спектрах флуоресценции молекул 1,4,5,8-тетрагидрокси-9,10-антрахинона, адсорбированных на аэросиле (АС), или в твердых растворах в *n*-октане

<i>N</i>	ν_R	<i>R</i>	ν_R	$\nu_{I_N}^I$	<i>N</i>	ν_R	<i>R</i>	ν_R	$\nu_{I_N}^I$
на АС					на АС				
1	297	<i>u</i> (a_{1g})	292	0.31	9	1277	κ (b_{3g})	1257	0.15
2	328	$\left\{ \begin{array}{l} \varphi (b_{3g}) \\ \Gamma (b_{2g}) \\ \rho \text{ co}(a_{1u}) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} (286^{ex}) \\ (386^{ex}) \\ - \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} - \\ - \\ - \end{array} \right.$	10	1305	κ (a_{1g})	1270	0.12
—	—	φ (a_{1g})	434	0.03	11	1404	<i>o</i> (a_{1g})	1309	0.009
3	465	<i>t</i> (a_{1g})	458	0.40	—	—	<i>o</i> (b_{2u})	(1305 ^{ук})	—
4	494	$\left\{ \begin{array}{l} \psi (b_{2u}) \\ c (b_{3g}) \\ t (b_{2u}) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} (497^{ex}) \\ - \\ (460^{ук}) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} - \\ - \\ - \end{array} \right.$	12	1442	<i>n</i> (a_{1g})	1397	0.21
5	555	<i>r</i> (a_{1g})	550	0.125	13	1568	<i>z</i> (b_{3g})	1407	0.07
6	759	<i>u</i> + <i>t</i>	748	0.11	14	1598	<i>n</i> (b_{2u})	(1440 ^{ук})	—
7	928	2 <i>t</i>	915	0.07	15	1738	<i>u</i> + κ	1555	0.12
8	1016	<i>t</i> + <i>r</i>	1008	0.043	16	1847	<i>u</i> + <i>o</i>	—	—
—	—	C—O (a_{1g})	1245	0.05	17	1878	<i>t</i> + κ	1723	0.10
—	—	—	—	—	—	—	<i>r</i> + <i>o</i>	—	—
—	—	—	—	—	—	—	<i>t</i> + <i>n</i>	1862	0.10

Примечание. *N* – номер максимума полосы флуоресценции с частотой ν_N^I ; $\nu_R = \nu_{00} - \nu_N^I$, *R* – специальное буквенное обозначение формы колебаний [5] (в скобках указаны классы неприводимых представлений группы симметрии D_{2h}); $\nu_{I_N}^I$ – относительная интегральная интенсивность вибронной линии, умноженная на $(\nu_{00}/\nu_N^I)^4$ [4, 5]. В скобках приведены данные из спектров возбуждения паров (^{ex}) и ИК-спектров (^{ук}).

ции А на СГ в одинаково свежеприготовленных образцах.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Данных об изменении только частот ν_{00} недостаточно, к сожалению, для сравнения адсорбционных свойств кремнезёмов в виде СГ и АС, особенно для адсорбированных молекул с несколькими функциональными группами (C=O, OH, фенильные фрагменты в случае молекулы А), способными к межмолекулярному взаимодействию [8]. Для установления особенности адсорбции А на кремнезёмах по сравнению, например, с антраценом рассмотрим совокупность полученных спектральных данных о флуоресценции адсорбированных молекул.

Распределению интенсивности в спектрах свежеприготовленных образцов молекул А, адсорбированных на кремнезёмах (СГ и АС), присущи некоторые черты сходства со спектрами флуоресценции антрацена на тех же адсорбентах. В спектрах как А, так и антрацена на АС (в отличие от СГ) отсутствуют “лишние” длинноволновые полосы, что подтверждает вывод [2] об относительной однородности и энергетической гомогенности функциональных групп АС по отношению к адсорбированным молекулам. В случае адсорбции на СГ “лишние” длинноволновые полосы (см. 10, 11 на рис. 1) в спектрах флуоресценции таких разных, указанных выше молекул,

обусловлены, по-видимому, в первую очередь пористой структурой СГ, в отличие от АС. Можно предположить, что пористая структура кремнезёма способствует образованию димеров (или иных агрегатов) из адсорбированных молекул после попадания их в пору, а их основные взаимодействия между собой и с кремнезёмом реализуются в π -связях сандвичевой структуры агрегатов и в водородной связи групп SiOH кремнезёма с фенильными группами адсорбированных молекул ароматических соединений, а также с группами C=O, OH в молекулах А.

Сравним данные о флуоресценции молекул А, адсорбированных на поверхности АС и СГ. Представляет интерес различие частот ν_{00} молекул А, адсорбированных на таких модификациях кремнезёма. Эффект можно объяснить различием взаимодействия указанных адсорбентов с группами C=O и OH молекул А. Различия ν_{00} не наблюдалось для молекул чисто ароматических соединений, адсорбированных на АС и СГ [2, 3]. Известно, что в молекулах с гетероатомами частота ν_{00} перехода ${}^1\pi/\pi^* \leftarrow S_0$ понижена в тех случаях, когда структурные факторы обеспечивают возможность образования ВМВС [9]. Этот эффект вызывается тем, что образование ВМВС усиливает электронодонорные свойства (по отношению к ароматическому ядру) групп OH и электроноакцепторные свойства группы C=O, приводя соответственно к повышению уровня энергии S_0 и уменьшению уровня энергии S_1 [8, 10, 11]. Поэто-

му сдвиг спектра флуоресценции А на АС в коротковолновую сторону может быть обусловлен ослаблением ВМВС в молекулах А вследствие конкурирующей роли атомов водорода групп SiOH адсорбента (по сравнению с СОН адсорбированной молекулы) в образовании водородной связи.

Предположение об ослаблении ВМВС в молекулах А на АС по сравнению со случаем адсорбции на СГ сделано нами также на основе соотношения интенсивностей полос в разных областях спектра флуоресценции (см. выше обсуждение эффекта "старения" кремнезема).

При образовании межмолекулярной водородной связи велика вероятность понижения симметрии равновесной ядерной конфигурации А. Такое заключение сделано нами выше в результате анализа симметрии тех колебательных мод, которым отвечают "новые" частоты, появившиеся в спектре флуоресценции молекул А, адсорбированных на АС.

Отметим, что "новым" низким частотам 328 и 494 см⁻¹ неполносимметричных колебаний могут быть сопоставлены моды ϕ , Γ , ρ_{CO} , ψ (см. в табл. 1 интерпретацию для $N = 2.4$). Как следует из расчетов формы колебаний, эти моды связаны с концевыми группами С=О, С-О молекулы А [4, 5]. Соответствующие частоты могут появляться в спектре в результате неодинаковых в четырех группах О...НО изменений ВМВС, вызванных взаимодействием этих групп с адсорбентом.

Таким образом, в А активную роль в межмолекулярных взаимодействиях, обеспечивающих адсорбцию, играют группы С=О, СОН, образую-

щие ВМВС в адсорбированных молекулах. Спектральные данные о низкотемпературной флуоресценции не противоречат гипотезе о понижении симметрии D_{2h} равновесной ядерной конфигурации молекул А, адсорбированных на кремнеземе (АС).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Plakhotnic T.V., Personov R.I., Gastilovich E.A. // Chem. Phys. 1991. V. 150. N. 3. P. 429.
2. Быковская Л.А., Куликов С.Г., Еременко А.М., Янкович В.Н. // Оптика и спектроскопия. 1988. Т. 64. № 2. С. 320; 1989. Т. 65. № 4. С. 904.
3. Eremenko A.M., Bykowskaja L.A., Chuiko A.A. // J. Mol. Struct. 1990. V. 218. P. 375.
4. Электронно-колебательные спектры ароматических соединений с гетероатомами / Под ред. Я.М. Колотыркина, Д.Н. Шигорина. М.: Наука, 1984. 182 с.
5. Гаспилович Е.А., Михайлова К.В., Персонов Р.И. и др. // Препринт. Ин-та спектроскопии АН СССР. Троицк, 1988. № 9. 61 с.
6. Гаспилович Е.А., Михайлова К.В. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 8. С. 2087.
7. Айлер Р. Химия кремнезема. М.: Мир, 1982. Т. 2. 507 с.
8. Гурьянова Е.Н., Гольдштейн И.П., Ромм И.П. Донорно-акцепторная связь. М.: Химия, 1973. 398 с.
9. Yoshida Z., Takabayshi F. // Tetrahedron. 1968. V. 24. N. 2. P. 933.
10. Бетин О.И., Нурмухаметов Р.Н., Шигорин Д.Н., Чернова Н.И. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 227. № 1. С. 126.
11. Kogo Y., Kikuchi H., Matsuoka M., Kitao T. // J. Soc. Dyes and Colours. 1980. V. 96. P. 475.

СТРУКТУРНО-РЕЛАКСАЦИОННЫЙ МЕХАНИЗМ
ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ КРИСТАЛЛОВ

© 1993 г. А. Э. Масунов, О. П. Гладких, П. М. Зоркий

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

Поступила в редакцию 04.11.92 г.

Предложена модель, предусматривающая структурную релаксацию координационного окружения атомов в кристалле в результате появления и локализации на них электронов проводимости. Показано, что если симметрия нового равновесного состояния атома с избыточным электроном ниже, чем симметрия исходного равновесного состояния, специфическая форма потенциальной кривой приводит к замедлению релаксации и возможности появления сверхпроводимости.

При обсуждении процессов электронной и дырочной электропроводности в кристаллическом веществе обычно не рассматривают деформацию (шире – видоизменение) кристаллической структуры. Во многом это обусловлено тем, что экспериментальные данные о структуре вещества, через которое идет электрический ток, практически отсутствуют. Между тем, в определенном диапазоне условий протекание тока через проводник наверняка меняет как средние во времени положения атомных ядер, так и характеристики их колебательного движения.

Наиболее распространенные в настоящее время физические модели электронного строения твердого тела построены на основе делокализованных блоховских функций, распределенных по всему кристаллу. Это позволяет получить корректные энергетические характеристики, но не дает конкретного описания процессов на атомно-молекулярном уровне. Вместе с тем, в химии с успехом применяются локализованные орбитали (ЛО), описывающие структуру молекул и координационных полиэдров как совокупность локализованных связей и локализованных неподеленных пар. В настоящей работе мы использовали представления о ЛО для анализа механизма протекания электрического тока через кристаллы с ковалентными и (или) ионными связями. В качестве частного, но весьма важного примера мы рассмотрели механизм сверхпроводимости соединений типа металлооксидов. Многообразие теоретических моделей, предложенных ранее для описания этого механизма [1], указывает на то, что проблема далека от окончательного решения.

Кратко опишем используемую нами модель электронной структуры. Связывающие и разрыхляющие ЛО получаются в ней как результат взаимодействия (линейной комбинации) sp^n -гибридных орбиталей атомов, участвующих в хими-

ческой связи. В свою очередь каждая гибридная орбиталь (ГО) строится как линейная комбинация атомных орбиталей и направлена в сторону партнера по связи. Будем считать, что d - и f -орбитали атомов переходных металлов остаются несвязывающими и не принимают участия в образовании ГО, так как их перекрытие с орбиталями соседних атомов незначительно [2]. В случае непереходных элементов свободные d -орбитали также не могут быть связывающими, так как расположены высоко по энергии [3]. Заметим, что нередко число ГО > 4 , и следовательно, они не являются линейно независимыми. Вследствие этого не выполняется соотношение ортогональности и отсутствует строгое соответствие угла между двумя ГО их составу (степени гибридизации). Неортогональные ЛО могут иметь различную (в том числе дробную) заселенность в пределах от 0 до 2.

Далее рассматриваются отталкивание и притяжение между связывающими, разрыхляющими и несвязывающими ЛО. При этом учитываются не только валентные, но и невалентные взаимодействия. Обычно (например, в модели Гиллеспі-Найхольма [4]) основное внимание уделяется отталкиванию заполненных ЛО. Однако в некоторых случаях имеет смысл учесть и притяжение частично занятых ЛО, суммарная заселенность которых меньше чем 4. Такие взаимодействия определяют, например, строение молекулярных σ -комплексов с переносом заряда [5].

Движение электронов проводимости может происходить по-разному в зависимости от химической природы проводника, его реальной структуры и условий, из которых в первую очередь необходимо принять во внимание температуру T и напряжение E . Очевидно, во многих случаях (при достаточно низких T и E) появление электрона вблизи некоторого атома сопровождается его переходом в иное валентное состояние, причем из-

быточный электрон локализуется на орбиталях данного атома, меняя их заселенность. При этом в принципе должно происходить видоизменение равновесного координационного окружения атома – структурная релаксация, сопровождающаяся смещением атомных ядер. При уходе электрона к соседнему атому происходит обратное движение. Последовательные перескоки электронов от атома к атому приводят к раскачиванию ядер, что и дает тепловой эффект. Если время жизни электрона вблизи данного атома существенно меньше времени структурной релаксации, последняя не будет происходить, что в идеале приведет к сверхпроводимости. Назовем описанную модель рассматриваемого процесса структурно-релаксационным механизмом сопротивления или электропроводности кристалла.

Ясно, что описанный механизм не является единственным. Но для определенных материалов при определенных условиях он может давать весомый, даже основной вклад, и в настоящей работе мы рассматриваем именно эту сторону дела, пренебрегая прочими эффектами. Добавим, что перемещение электронов становится возможным при наличии бесконечной системы перекрывающихся орбиталей химически связанных атомов и облегчается при увеличении перекрывания орбиталей. Естественно, необходимое условие реализации структурно-релаксационного механизма – наличие ЛО с неполной заселенностью.

В металлах неполностью заселенными являются связывающие ЛО. В полупроводниках связывающие орбитали заселены полностью, и перемещение электронов происходит лишь при их возбуждении с переходом на разрыхляющие ЛО. Заметим, что электроны локализуются не только на отдельных атомах. В случае металлов и интерметаллидов электроны могут быть локализованы в окта- или тетраэдрических пустотах (т.е. на атомных кластерах). В органических проводниках в качестве центров локализации могут выступать целые молекулы или их фрагменты. Ниже мы ограничимся ионно-ковалентными кристаллами, но полученные выводы, вообще говоря, можно обобщить на металлические и молекулярные кристаллы.

Теперь рассмотрим более подробно деформацию координационного окружения атома при появлении избыточного электрона (заметим, что аналогичным путем можно анализировать ситуацию, возникающую при локализации на атоме электронной дырки). Такая локальная деформация происходит с понижением или без понижения точечной симметрии. В первом случае исходная равновесная конфигурация представляет собой “изолированную точку” на потенциальной поверхности данного структурного фрагмента (или в соответствующем сечении этой поверхности), во втором случае такая точка не является изолированной, поскольку в ее окрестности располага-

ются конфигурации с той же симметрией. Локальная деформация, приводящая к повышению симметрии, также относится ко второму типу. Принципиально важно, что тип деформации предопределяет вид потенциальной поверхности состояния с избыточным электроном.

Будем называть степень деформации параметр x , отсчитываемый вдоль пути изменения геометрии системы в конфигурационном пространстве параметров. В простых случаях координата x имеет вполне очевидный смысл. В качестве примеров возьмем линейную и зигзагообразную цепочки равноотстоящих атомов (рис. 1), в которых локальная деформация представляет собой смещение атома в направлении, перпендикулярном к оси цепи. На потенциальной кривой исходного состояния (кривая 1) нулевому значению x соответствует минимум энергии, однако для первой цепочки он является изолированной точкой, а для второй – нет. Выше (или ниже) этой кривой располагается потенциальная

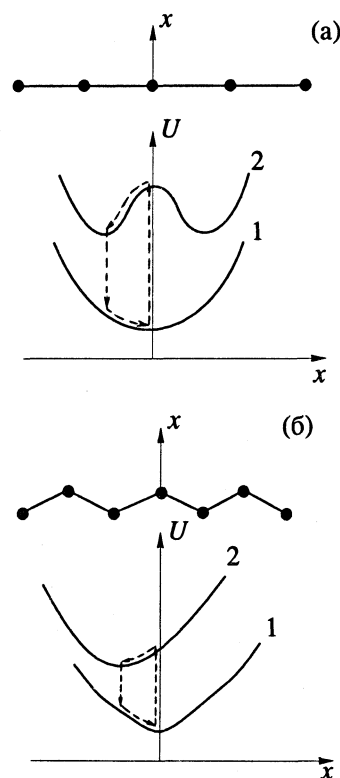


Рис. 1. Одномерные проводящие атомные цепочки: (а) – линейная, (б) – гофрированная. При появлении электрона проводимости на одном из атомов он смещается в направлении стрелки на величину x . Внизу показаны кривые потенциальной энергии исходного состояния (1) и состояния с избыточным электроном (2). Пунктирные стрелки на кривых обозначают переход системы с кривой 1 на кривую 2 (появление электрона проводимости), релаксацию системы с лишним электроном, обратный переход 2 → 1 (удаление электрона проводимости) и релаксацию системы в исходное состояние.

кривая состояния с избыточным электроном (кривая 2). В случае линейной цепочки по вполне очевидным причинам кривая 2 имеет два симметрично расположенных минимума, разделенных барьером при $x = 0$; в случае зигзагообразной цепочки кривая 2 имеет минимум при $x \neq 0$.

Представленная картина имеет общий характер: если при локальной деформации симметрия структурного фрагмента понижается, на потенциальной кривой состояния с лишним электроном недеформированной конфигурации соответствует максимум. Заметим, что это утверждение согласуется с теоремой Яна–Теллера. Нетрудно также заметить аналогию между описанным движением электронов от одного атома к другому и существованием в кристалле атомов со смешанной или промежуточной валентностью, различие между которыми сводится к величине времени жизни электрона вблизи одного атома. На возможность взаимосвязи между симметрией позиции атома и смешанной валентностью было указано в работе [6].

Появление лишнего электрона сопровождается вертикальным переходом (от кривой 1 к кривой 2) и последующей структурной релаксацией, в результате которой система переходит в новое равновесное состояние (спуск в минимум на кривой 2). Начальная скорость релаксации зависит от ряда факторов, которые рассмотрены, например, в работе [7]. В первом приближении будем считать ее симбатной крутизне кривой 2 в точке, соответствующей началу релаксации.

С понижением температуры амплитуда тепловых колебаний атома вдоль координаты x уменьшается, вероятность перехода в состояние с лишним электроном вблизи точки $x = 0$ возрастает, и в случае деформации с понижением симметрии начальная скорость релаксации приближается к нулю. При достижении температуры T_c , когда время релаксации становится равным времени жизни состояния с лишним электроном, система переходит в сверхпроводящее состояние. Это, однако, возможно, лишь если амплитуда нулевых колебаний достаточно мала.

Примечательно, что для симметричного случая описанная модель предсказывает повышение сопротивления с ростом температуры, как это происходит у металлов. Отсюда видно, что такой характер температурной зависимости вовсе не обязательно сочетается с делокализацией электронов. Следует также иметь в виду, что с изменением температуры может меняться концентрация носителей заряда. Кроме того, тепловое расширение ослабляет перекрывание орбиталей и увеличивает время пребывания электрона в окрестности атома. В настоящей работе указанные факторы не учитываются, т.е. считается, что для рассматриваемого круга веществ они играют сравнительно малую роль.

Таким образом, в рамках рассматриваемой модели мы получаем следующие необходимые условия сверхпроводимости: 1) понижение симметрии координационного окружения атома при появлении избыточного электрона, 2) пологая форма центрального барьера на потенциальной кривой состояния с избыточным электроном.

Важное преимущество предлагаемого подхода состоит в том, что он позволяет использовать достижения квантовой химии, во многих случаях дающие возможность прогнозировать существование в веществе подвижных электронов и характер изменения координационного полиэдра при появлении избыточного электрона. В частности, данный подход удачно описывает высокотемпературную сверхпроводимость таких веществ, как $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ и $La_{2-x}Sr_xCuO_4$, содержащих сетки CuO_2 , где атом Cu имеет плоскоквадратную координацию. Проводимость таких сеток обеспечивается сопряжением разрыхляющих σ^* -орбиталей $Cu-O$. Появление электронов на указанных орбиталях обусловлено кислородными вакансиями или гетеровалентным замещением металла. Представления об отталкивании ЛО [4] позволяют предвидеть, что появление избыточного электрона у атома Cu приведет к его выходу из плоскости квадрата. Величина отклонения атома от этой плоскости представляет собой координату деформации фрагмента CuO_4 , причем, поскольку симметрия фрагмента понижается, на потенциальной кривой 2 имеются два симметрично расположенных минимума, соответствующие двум оптимальным позициям атома Cu . Естественно предположить, что сближение минимумов, т.е. уменьшение амплитуды деформации, приведет к понижению разделяющего их барьера и к более пологой его форме. В соответствии с описанной выше моделью это должно повысить температуру T_c . Такое изменение потенциальной кривой следует ожидать, например, при увеличении гидростатического давления p . Действительно, повышение T_c с ростом p экспериментально обнаружено для высокотемпературных сверхпроводников данного типа [8, 9]. К такому же результату приводит и увеличение радиуса катионов, окружающих сетки CuO_2 . Данный эффект, названный в работе [10] кристаллохимическим сжатием, также повышает T_c . Еще один способ уменьшения амплитуды локальной деформации состоит в растяжении связи $Cu-O$. На длину этой связи влияет строение примыкающих к сетке CuO_2 атомных слоев с другим характерным расстоянием – длиной связи $M-O$. Пределы расстояний $Cu-O$, при которых наблюдается сверхпроводимость, были установлены экспериментально [10].

Структурно-релаксационный механизм электропроводности и вытекающая из него модель сверхпроводимости открывают путь к конкретным количественным расчетам, направленным на прогноз сверхпроводящих свойств. Эти расче-

ты сведутся к вычислению потенциальной энергии в зависимости от степени деформации и могут быть осуществлены с помощью квантово-химических методов или с помощью атом-атомных потенциалов [11]. С другой стороны, разумеется, представляет интерес и экспериментальная проверка модели. Недавно предложен метод [12], позволяющий по данным рентгеноструктурного анализа определять степень и характер локальной деформации при перескоке электрона с одного атома на другой (соседний) в молекулах комплексных соединений железа со смешанной валентностью. Для отделения эффектов деформации от тепловых колебаний применяется экстраполяция среднеквадратичных амплитуд тепловых колебаний к абсолютному нулю. Применение этого метода для изучения высокотемпературных сверхпроводников представляется весьма перспективным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ramakrishnan T.V., Rao C.N.R. // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. P. 4414.
2. Берсукер И.Б. Электронное строение и свойства координационных соединений. Л.: Химия, 1986.
3. Коркин А.А. // Металлоорган. химия. 1990. Т. 3. С. 969.
4. Gillespie R.J., Hargittai I. The VSEPR Model of Molecular Geometry. Boston: Allyn & Bacon, 1990.
5. Reed A.E., Curtiss L.A., Weinhold F. // Chem. Rev. 1988. V. 88. P. 899.
6. Елисеев А.А. // Журн. неорган. химии. 1988. Т. 7. С. 1635.
7. Voth G.A. // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. P. 5547.
8. Shirberg J.E., Morosin B., Giley D.S. // Physica. C. 1989. V. 157. P. 237.
9. Тиссен В.Г., Нефедова М.В. // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1990. Т. 3. С. 881.
10. Алексеевский Н.Е., Митин А.В., Кузьмичева Г.М. и др. // Там же. 1992. Т. 5. № 1. С. 178.
11. Урусов В.С., Дубровинский Л.С., Пилоян Г.О. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 288. С. 126.
12. Шилов Г.В., Пономарев В.И., Атовмян Л.О., Гольданский В.И. // Журн. структ. химии. 1989. Т. 30. С. 90.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

О ВЛИЯНИИ НУКЛЕОФИЛОВ НА ОБРАЗОВАНИЕ И ПРЕВРАЩЕНИЯ КАТИОН-РАДИКАЛОВ НА ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМОСИЛИКАТОВ

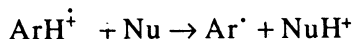
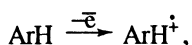
© 1993 г. М. В. Вишнецкая, Б. В. Романовский

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

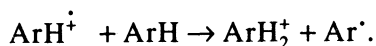
Поступила в редакцию 06.02.92 г.

Установлено, что исчезновение сигналов ЭПР катион-радикалов углеводородов (олефинов, алкилбензолов, циклоолефинов и т.д.) при адсорбции воды, спиртов, оснований и т.п. на алюмосиликатных катализаторах может быть результатом не только блокировки окислительных центров, но и взаимодействия катион-радикала субстрата с молекулами-нуклеофилами. Показано, что при таком взаимодействии происходит мгновенное депротонирование катион-радикала, образование карбений-иона, а также радикалов, которые быстро рекомбинируют между собой или реагируют с молекулами-нуклеофилами и, следовательно, перестают быть спектрально наблюдаемыми.

Во многих работах по исследованию катион-радикалов (КР), образующихся при адсорбции органических веществ на аморфных и кристаллических алюмосиликатах, показано, что предварительная или последовательная адсорбция оснований, воды, спиртов приводит к подавлению сигнала ЭПР от КР [1 - 7]. Этот эффект обычно интерпретировали как адсорбционную конкуренцию нуклеофильных молекул-ингибиторов и молекул субстрата на тех центрах, которые ответственны за образование КР. Однако многообразие потенциально возможных каналов химических трансформаций КР позволяет рассматривать также альтернативные механизмы "тушения" их характеристических спектров. Одним из таких каналов может быть перенос протона от КР-частицы на подходящий нуклеофильный фрагмент Nu структуры катализатора



или на любую другую нуклеофильную молекулу, имеющуюся в системе, в том числе и на нейтральную форму самого субстрата:



Рекомбинация радикальных частиц, образовавшихся в результате депротонизации КР, протекает безактивационно и практически мгновенно, что обнаруживается по исчезновению спектрального проявления парамагнитных молекул. Очевидно, что главным фактором, определяющим прототропное равновесие, является кислотно-основная функция реакционной среды, т.е. поверхности катализатора и адсорбированных на ней нейтральных частиц.

В данной работе мы попытались проверить эту гипотезу на примере циклопентена, адсорби-

рованного на цеолите типа пентасил. Молекула циклопентена представляется почти идеальным объектом исследования в рамках поставленной задачи. Действительно, спектры ЭПР как циклопентена, так и продуктов его превращения вполне характеристичны и легко регистрируются при 77 К в матрице цеолита типа пентасила [8]. По изменению же спектральной картины при введении в систему нуклеофильных молекул можно судить о последовательности образования и превращения катион-радикальных и радикальных форм. В качестве таких молекул нами были использованы лутидин (1,6-диметилпиридин) и бензохинон (БХ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образец пентасила типа ZSM-5 (Si/Al = 100), синтезированный в ГрозНИИ, после термического разложения органического катиона подвергли декатионированию в растворе HCl. Далее проводили стандартную обработку образца в токе сухого воздуха при 823 К в течение 2 ч, а затем вакуумирование при 823 К в течение 2 ч.

Жидкие реагенты очищали пропусканием через колонку со свежeproкаленным силикагелем и далее многократным перемораживанием в вакууме. Хиноны очищали возгонкой в вакууме. Чистоту веществ контролировали хроматографически, а также спектроскопически.

Напуск реагентов на вакуумированный образец проводили при 77 К. Спектры ЭПР регистрировали при 77 К на спектрофотометре JEOLIES-3BS-Q в X-диапазоне.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Полученные спектры приведены на рис. 1 и 2. После напуска циклопентена при 77 К регистри-

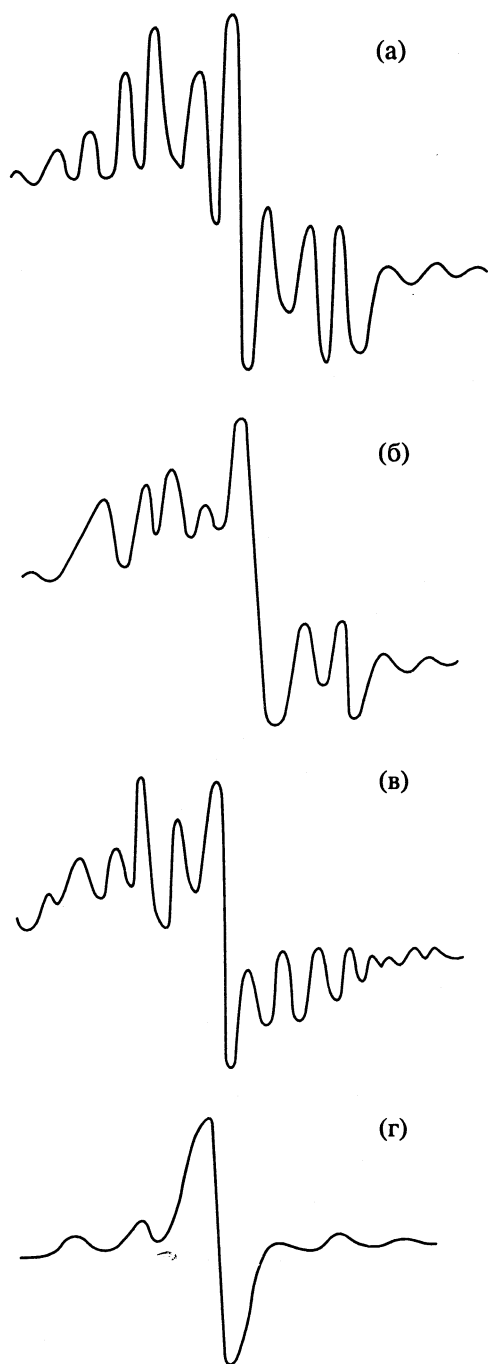


Рис. 1. Спектры ЭПР циклопентена, адсорбированного на пентасиле: (а) – через 5 ч после напуска; (б) – после кратковременного нагрева до 293 К; (в) – после 2 ч выдержки при 293 К; (г) – после 24 ч выдержки при 293 К (спектры регистрировались при 77 К).

ровали спектр с $a_\beta = 37.0$ Э, $a_{1,3} = 14.5$ Э (спектр 1а), идентичный спектру, полученному в [8 - 10] и идентифицированному как сигнал КР циклопентена. Кратковременное повышение температуры до 293 К и быстрое охлаждение системы до 77 К приводило к исчезновению сигнала КР и появлению сигнала радикала циклопентена [8, 9]

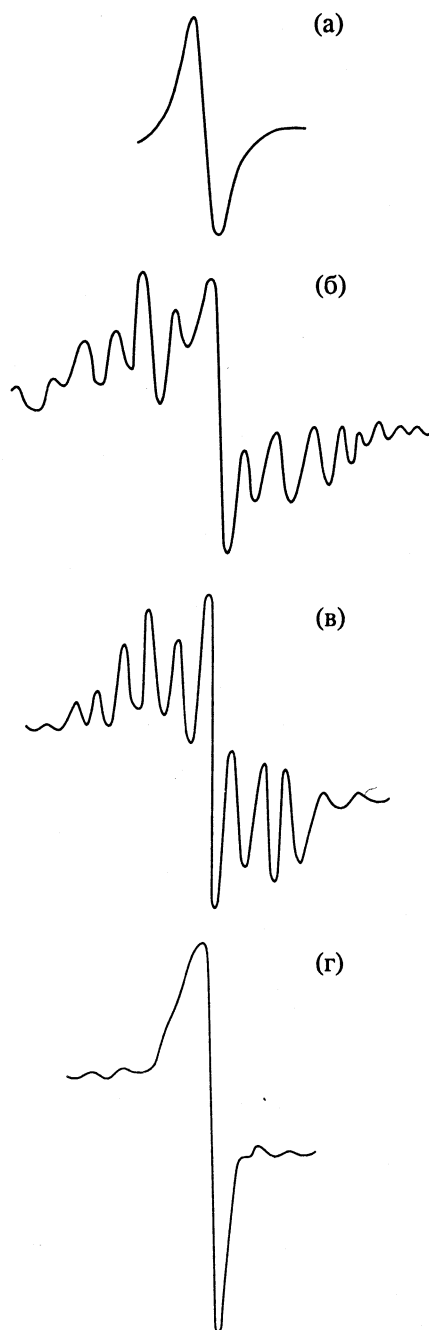


Рис. 2. Спектры ЭПР пентасила: (а) – с адсорбированным при 293 К бензохиноном; (б) – с последовательно адсорбированными при 77 К циклопентеном и лутидином; (в) – с последовательно адсорбированными при 77 К циклопентеном и бензохиноном; (г) – с адсорбированными циклопентеном и бензохиноном после кратковременного нагрева до 293 К (спектры регистрировались при 77 К).

(спектр 1б с $a_\beta = 25.3$ Э, $a_{1,3} = 14.4$ Э). При 293 К этот сигнал постепенно уширялся (спектр 1в) и через несколько часов переходил в синглетный сигнал с $g = 2.0$ и $\Delta H \approx 12$ Э (спектр 1г), характерный для ароматических структур [7, 11].

Напуск лутидина при 293 К приводил к появлению слабого симметричного синглета с $g = 2.0$

и $\Delta H = 11$ Э, регистрируемого при 77 К. Последующий напуск циклопентена на образец с адсорбированным лутидином вызывал увеличение интенсивности сигнала с $g = 2.0$ в 2 - 4 раза. Существенно, что при этом сигналы КР и радикалов циклопентена отсутствовали.

При обратном порядке напуска веществ (напуск лутидина на образец с предварительно адсорбированным циклопентеном) сигнал КР циклопентена мгновенно исчезал и появлялся интенсивный сигнал ароматических структур, а также очень слабый сигнал от аллильного радикала (спектр 16).

После адсорбции бензохинона при 293 К регистрировался сигнал, типичный для ароматических молекул (спектр 2а) с $g = 2$ и $\Delta H \approx 18$ Э. В отличие от случая с лутидином, последующий напуск циклопентена при 77 К приводил к появлению сигнала КР циклопентена и усилению сигнала бензохинона (спектр 2б). После повышения температуры до 293 К сигнал КР циклопентена исчезал и регистрировался только сигнал от ароматических структур (спектр 2г). Сигнал радикала циклопентена, ожидаемый в этом случае, получен не был.

Адсорбция бензохинона при 77 К на образец с адсорбированным циклопентеном приводила к увеличению интенсивности сигнала КР циклопентена и появлению сигнала с $g = 2.0$ и $\Delta H \approx 18$ Э. При повышении температуры образца с адсорбированными бензохиноном и циклопентеном до 293 К регистрировали спектр с $g = 2.0$ с более низкой симметрией и очень слабый сигнал радикала циклопентена (спектр 2г).

Адсорбция антрахинона вызывала появление только очень слабого симметричного сигнала ароматических структур. Последующий напуск циклопентена при 77 К на этот образец приводил к появлению сигнала циклопентена и отсутствию каких-либо изменений в спектре антрахинона. Сигнал радикала циклопентена здесь также появлялся только при 293 К. Изменение последовательности напуска приводит к тому же результату, т.е. присутствие антрахинона никак не влияет на образование и превращение КР циклопентена.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ полученных спектров ЭПР показывает, что образующийся КР циклопентена может стабилизироваться на поверхности цеолита путем депротонизации. При этом перенос протона осуществляется либо на мостиковый атом кислорода, либо на молекулу циклопентена, превращая ее в карбениевый ион.

Радикальная частица (аллильный радикал) далее может претерпевать раскрытие цикла с образованием молекулы диена. Последующее превращение, по-видимому, связано с ростом углево-

дородной цепи и ее превращением в ароматические структуры.

Все эти реакции, как указывалось выше, происходят при повышении температуры до 293 К. Однако ту же последовательность реакций КР и радикальных частиц можно осуществить и при 77 К после адсорбции лутидина, молекула которого является более сильным нуклеофилом, чем фрагменты структуры или молекула циклоолефина. Следовательно, исчезновение сигналов КР, которое ранее отмечалось при адсорбции нуклеофилов, действительно может быть объяснено не только адсорбционной конкуренцией, но и мгновенным переносом протона. Это предположение подтверждается тем обстоятельством, что по своим размерам молекула лутидина слишком велика, чтобы проникать внутрь цеолитной структуры. Поэтому простая блокировка окислительных центров, ответственных за образование КР и расположенных в порах цеолита, здесь не играет существенной роли. С другой стороны, если иметь в виду "аномально" высокую подвижность протона в твердых телах, неудивительно, что его перенос осуществляется с достаточной скоростью даже на большие расстояния, т.е. от КР внутри цеолитной структуры к молекуле нуклеофила, находящейся на внешней поверхности цеолита.

Существенным обстоятельством здесь является то, что первоначально образующиеся КР частицы локализованы там же, где, как полагают, расположены и кислотные центры, поскольку вряд ли есть основания считать, что окислительные центры имеют какие-то иные места локализации.

Чтобы получить дополнительные доказательства того, что окислительные центры действительно расположены внутри канальной структуры цеолита, были проведены эксперименты с использованием в качестве зонда молекулы бензохинона.

Бензохинон, как показано в [12 - 14], способствует образованию КР на окислительных центрах. Кроме того, размеры молекулы бензохинона позволяют ей проникать в поры цеолита, где, согласно сделанному предположению, расположены окислительные центры. Наконец, бензохинон является нуклеофилом, т.е. способен отравлять кислотные центры, а также ингибитором радикальных процессов [15, 16].

Из рис. 2 следует, что если бензохинон адсорбировать на образец пентасила, уже содержащий циклопентен, то происходит трехкратное усиление сигнала как бензохинона, так и КР циклопентена. Однако при повышении температуры этого образца до 293 К (спектр 2г) появления сигнала радикальных частиц циклопентена не наблюдали, как это происходило в отсутствие бензохинона (см. выше). При этом искажение симметрии сиг-

нала может быть связано с появлением заместителя в кольце бензохинона.

С другой стороны, совместная адсорбция циклопентена и антрахинона, который по своим размерам не может проникать в канальную структуру цеолита, не приводит к каким-либо изменениям в спектре КР циклопентена, хотя во всех остальных отношениях антрахинон аналогичен бензохинону.

Что касается исчезновения радикала циклопентена в присутствии бензохинона при 293 К, то здесь возможны два объяснения этого результата: либо свободный радикал мгновенно алкилирует молекулу бензохинона [16], либо хинон реализует одноэлектронное окисление радикала циклопентена, превращаясь в устойчивый анион-радикал [17]. Поскольку в условиях нашего эксперимента все три формы – радикальная, катион-радикальная и анион-радикальная – спектрально неразличимы, то сделать выбор между этими двумя механизмами пока не представляется возможным.

Таким образом, высказанное нами предположение о том, что механизм ингибирующего действия нуклеофильных молекул на формирование КР частиц, образующихся при одноэлектронном окислении субстрата поверхностью алюмосиликата, связан не с подавлением кислотной функции этой поверхности, а с мгновенной депротонизацией КР формы с последующей стабилизацией радикальных форм, находит экспериментальное подтверждение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Krzyzanowski S. // Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Chim. 1976. V. 24. N. 2. P. 165.
2. Rooney J., Pink R. // J. Chem. Soc. Proc. 1961. N. 2. P. 70.
3. Rooney J., Pink R. // Trans. Faraday Soc. 1962. V. 58. N. 476. P. 1632.
4. Слинкин А.А., Кучеров А.В., Кондратьев Д.А. и др. // Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. № 2. С. 370.
5. Слинкин А.А., Кучеров А.В. // Там же. 1983. Т. 24. С. 955.
6. Лебедева Е.В., Лунина О.Е. // Вестн. МГУ. Химия. 1986. Т. 27. № 4. С. 434.
7. Слинкин А.А., Кучеров А.В. // Кинетика и катализ. 1983. Т. 24. С. 947.
8. Shih S. // J. Phys. Chem. 1975. V. 79. N. 20. P. 2201.
9. Shida J., Egawa Y., Kubodera H. // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. N. 12. P. 5963.
10. Symons M.C.R. // Chem. Soc. Rev. 1984. V. 13. N. 4. P. 393.
11. Пшежецкий С.Я., Котов А.Г., Милинчук В.К. и др. ЭПР свободных радикалов в радиационной химии. М.: Химия, 1972. 480 с.
12. Майроновский В.Г. Электрохимические реакции с участием органических переносчиков электрона, осуществляющихся против перепада электродного потенциала. Электросинтез мономеров. М.: Наука, 1980. С. 244 - 276.
13. Fukuzumi S., Ishikawa K., Hironaka K., Tanaka T. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1987. N. 6. P. 751.
14. Сосонкин И.М., Колб Г.Л., Юрьев В.П. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 270. № 2. С. 340.
15. Solomon D.H.A., Rosser M.J. // J. Appl. Polim. Sci. 1965. V. 9. N. 4. P. 1261.
16. Hammerich O., Parker V.D. // Adv. Phys. Organ. Chem. 1984. V. 20. P. 55.
17. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии. Т. 2. М.: Химия, 1974. 744 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

ФРАКТАЛЬНОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ ЧАСТИЦ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА

© 1993 г. Н. А. Эльтекова, Г. И. Раздьяконова, Ю. А. Эльтеков

Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

Поступила в редакцию 27.04.92 г.

Обсуждены закономерности адсорбции низкомолекулярных веществ (азота, фенола, бромида триметилцетиламмония и аэрозоля ОТ) и полимеров (полиэтиленгликолей и декстранов) на образцах сажи, подвергнутой термическому окислению. Из зависимостей величин емкости монослоя адсорбированных веществ от молекулярных размеров вычислены параметры фрактальности поверхности частиц сажи.

В ранних работах М.М. Дубинина, посвященных изучению структуры микропористых активированных углей, был развит метод “молекулярных щупов” [1, 2]. Этот метод основан на геометрическом соответствии размеров входных отверстий в поры адсорбента и размеров молекул паров адсорбирующихся веществ (адсорбтивов). При этом молекулы адсорбтива выполняют роль инструмента – поромера. В рамках метода молекулярных щупов на основании зависимости величин предельных адсорбционных объемов модельных адсорбтивов, различающихся размерами молекул, возможно экспериментально найти вид функции распределения объема микропор по их размерам.

Впоследствии этот подход был применен для изучения мезопористой структуры адсорбентов различной химической природы на основе анализа равновесных изотерм адсорбции отличающихся по молекулярной массе узких фракций полимеров [3, 4]. На основании зависимости максимальных величин адсорбции от молекулярной массы макромолекул одного и того же химического строения можно вычислить функции распределения площади внутренней поверхности и объема мезопор для ряда адсорбентов. Таким образом, макромолекулы полимеров в некоторых случаях могут служить молекулярными щупами для оценки параметров пористой структуры адсорбента.

Как известно, технический углерод или сажа представляет собой неупорядоченную структуру. Частицы сажи состоят из сросшихся первичных частиц, имеющих сложную форму с извилистым рельефом поверхности. Такие сложные вторичные структуры технического углерода трудно описать методами евклидовой геометрии. Развитый в последнее время метод фрактальной гео-

метрии открывает большие возможности для определения геометрических и массовых параметров неупорядоченных структур [5 - 9]. Адсорбционные измерения позволяют определить основной параметр фрактальной геометрии – размер фрактала или фрактальную размерность [10 - 13]. В адсорбционных измерениях в качестве инструмента фрактальной геометрии выступают адсорбтивы, молекулы которых различаются формой и размерами. Зависимость величин адсорбции от размеров измерителя – молекул адсорбтивов дает возможность оценить размер фрактальности поверхности частиц адсорбента.

В данной работе приведены результаты изучения адсорбции различных веществ пористыми частицами сажи для оценки параметра фрактальности поверхности, при этом в качестве адсорбтивов были взяты низкомолекулярные вещества и полимеры.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Теоретический подход к определению фрактальной размерности поверхности частиц связан с интерпретацией характеристик доступности поверхности сложной формы с извилистым рельефом частиц порошков на основании анализа кумулятивной кривой распределения. В основу этого подхода положена экспериментально найденная закономерность – зависимость измеренной площади поверхности частиц от размеров измерителя. Эта закономерность возрастания величин измеряемой площади поверхности высокодисперсного адсорбента с уменьшением размеров молекул адсорбтивов, служащих измерителями-маркерами, лежит в основе метода определения фрактальности поверхности порошков твердых тел. В настоящее время фрактальную концепцию широко используют для описания фрактальной

геометрии структурированных систем в виде функции разрешительной способности (масштаба разрешения).

Таким образом, если измеряемое свойство системы зависит от размеров измерителя (от разрешительной способности), то измеряемая система характеризуется фрактальной структурой.

Зависимость измеряемой поверхности y от линейных размеров молекул измерителя x может быть описана степенной функцией [5, 6]

$$y = ax^{D_T - D_{T(x)}}, \quad (1)$$

где D_T относится к ожидаемой топологической размерности, а $D_{T(x)}$ – размерность фракталей в интервале x -линейных размеров молекул измерителей. В этом случае размерность становится мерой градации структуры, при которой реальные свойства структуры или ее геометрические параметры, определенные техническим средством измерения, сопоставлены с топологическими свойствами системы для определенного параметра внутри некоторого интервала масштаба. Размерность структурированной фрактальной системы отличается от размерности топологической системы.

Величина фрактальной экспоненты $D_T - D_{T(x)}$, т.е. избыточная размерность, может изменяться в различных интервалах масштаба в соответствии с изменением степени неупорядоченности. Таким образом, фрактальная экспонента определяет степень структурной организации системы заданной геометрическим или статистическим правилами образования субструктуры. Если в некотором интервале масштаба зависимость y от масштаба r не обнаруживается, то $D_T = D_{T(x)}$. Если степень градации остается постоянной в широком интервале масштаба, то фрактальная экспонента $D_T - D_{T(x)} = b = \text{const}$, т.е. система фракталей становится самоподобной. В самоподобной структуре масштаб разрешения не может быть получен из степени структурированной организации для любых частных моделей. В случае самоподобия фрактальная зависимость становится степенной функцией следующего вида:

$$y = ax^b. \quad (2)$$

Для такой структуры график $\lg y$ от $\lg x$ представляет собой прямую линию с наклоном $b = D_T - D_{T(x)}$. Реальные структурированные системы обладают самоподобием лишь в ограниченной области x и связаны с верхним и нижним пределами x .

Поверхность пористого твердого тела считается фрактальной, если площадь поверхности частиц структурированной системы может быть охарактеризована показателями $D_T - D_{T(x)}$, а объем твердого тела и объем пор меняются как объем образца во всем интервале масштаба. Фрактальная размерность (или фрактальность)

$D_{T(x)}$ площади поверхности частиц структурированной системы определяется как природой, так и свойствами измерителя, например, адсорбционного комплекса. Фрактальность пор может проявляться лишь тогда, когда поверхность и объем пор изменяются одинаково с размерностью D , а объем адсорбента изменяется как полный объем вещества.

Прямой анализ фрактальности поверхности состоит в определении зависимости числа молекул n_m в монослой от радиуса молекул r , т.е.

$$n_m = ar^{-D}. \quad (3)$$

При этом должна проявляться химическая однородность поверхности к молекулам адсорбата, т.е. практически полное отсутствие проявления специфического взаимодействия к полярным молекулам адсорбата. Для гибкоцепных, способных при адсорбции вытягиваться вдоль поверхности молекул адсорбата площадь поверхности пористого тела характеризуется топологической размерностью $D_T = 2$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовали образцы технического углерода марок П234 и П245, окисленные кислородом воздуха при 653 К, а затем обработанные в токе He при 1173 К в течение 3 ч. При такой обработке практически полностью удаляются кислородсодержащие группы с поверхности частиц технического углерода. После термообработки образцы охлаждали в токе инертного газа и хранили в эксикаторе в атмосфере азота до момента проведения эксперимента.

Таблица 1. Характеристика окисленных образцов технического углерода П234 [14]

Образец	$S, \text{м}^2/\text{г}$	$x_c, \text{нм}$	$E_0, \text{кДж/моль}$
П234 (исх)	130	0.82	14.6
П234-10	130	0.73	16.2
П234-20	190	0.46	25.8
П234-40	360	0.64	18.8
П234-50	420	0.62	18.9

Таблица 2. Удельная поверхность ($S, \text{м}^2/\text{г}$) образцов технического углерода П245 при различных временах окисления

Адсорбтив	$r, \text{нм}$	10 ч	20 ч	40 ч	50 ч	190 ч
Азот	0.23	170	260	460	570	970
Фенол	0.31	130	190	300	400	930
ТЦАБ	0.40	110	120	200	270	640
Аэрозоль ОТ	0.48	90	110	170	230	480

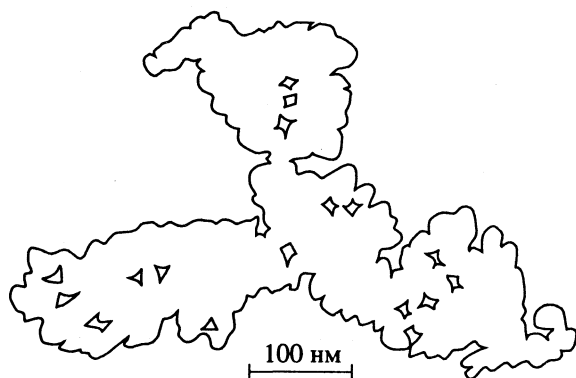


Рис. 1. Проекция изолированной частицы сажи "вулкана" [16].

Образцы П234-10, П234-20, П234-40 и П234-50 получены при окислении образца П234 соответственно в течение 10, 20, 40 и 50 ч. В табл. 1 приведены структурные характеристики образцов технического углерода П234 и значения энергии адсорбции E_0 . Значения удельной поверхности S , полуширины щелевидной микропоры x_c и характеристической энергии адсорбции E_0 вычисляли из изотерм адсорбции паров азота. Эти значения взяты из работ [14, 15]. Для вычисления энергии E_0 использовали уравнение Дубинина–Радушевича для описания изотерм адсорбции в микропорах

$$W = W_0 \exp[-(A/\beta E_0)^2], \quad (4)$$

где W_0 – объем микропор, $A = RT \ln(p_s/p)$, β – коэффициент аффинности. Для бензола $\beta = 1$. Про-

Таблица 3. Значения полуширины микропор (x_c , нм), степени обгара (α , %) и фрактальности поверхности (D) окисленных образцов технического углерода П245 при различных временах окисления (τ , ч)

τ	x_c	α	D
10	0.40	6	2.8
20	0.47	10	3.1
40	0.62	17	3.4
50	0.67	22	3.3
190	0.68	68	2.9

Таблица 4. Удельная поверхность (S , м²/г), размер пор (d_n , нм) и фрактальность D окисленных частиц технического углерода П234

τ , ч	S	d_n	D
5	150	24	2.8
20	220	25	2.6
40	280	22	2.5
63	400	21	2.0

изведение $E_0 x_c = k$ представляет энергетическую константу¹ для определенного интервала полуширин микропор x_c .

В качестве адсорбтивов были применены азот, фенол, триметилцетиламмония бромид (ТЦАБ), аэрозоль ОТ, а также узкие фракции полиэтиленгликолей и декстранов различных молекулярных масс. Растворителем служила свежеперегнанная вода.

Методика измерения изотерм адсорбции описана подробно ранее [3, 4, 14, 15]. Анализ изменения концентрации водного раствора органических веществ в результате адсорбции производили с помощью интерферометра ЛИР-2. Время контакта раствора с порошком сажи составляло 20 ч. Ошибка в определении величин адсорбции по трем измерениям не превышала 3 - 5%. Процент извлечения органического вещества из водных растворов обычно находился на уровне 40 - 80%. Величину избыточной адсорбции n вычисляли по разности концентраций адсорбтива до и после адсорбции.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 показана проекция изолированной вторичной частицы сажи. Для изображения этой проекции была использована стереомикрофотокопия с частицы сажи "вулкан" [16]. Как видно из этого рисунка, частица сажи представляет собой совокупность сросшихся предвестников (первичных частиц), на поверхности которых происходило осаждение пироуглерода. В результате такого осаждения возникало образование вторичной частицы, на поверхности которой и протекает адсорбционный процесс. Структура такой частицы характеризуется сложным рельефом и наличием порового пространства. Площадь поверхности таких частиц зависит существенным образом от размеров измерителя и может быть описана методами фрактальной геометрии.

В табл. 2 приведены значения удельной поверхности, а в табл. 3 значения полуширин щелевидных микропор частиц сажи П245, полученных окислением в токе кислорода воздуха при 693 К с последующей обработкой при 1473 К в токе водорода для удаления полярных кислородсодержащих адсорбционных центров поверхности. Обработка кислородом приводит к выгоранию углерода между кристаллитами и появлению пор, радиусы которых соизмеримы с радиусом моле-

¹ Необычный ход изменения параметра x_c (табл. 1) обязан тому, что сначала при обгаре образуются более узкие поры, которые расширяются в дальнейшем.

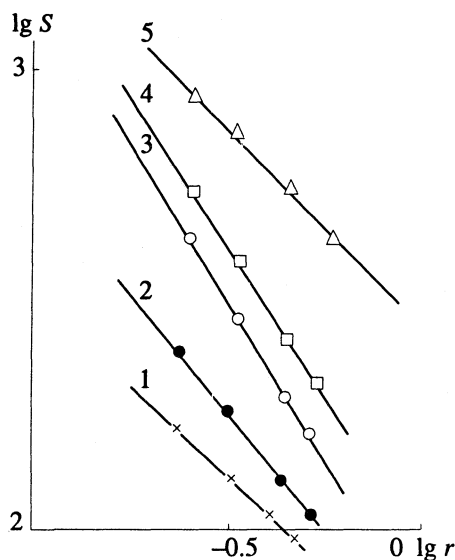


Рис. 2. Зависимости S -площади поверхности частиц окисленных образцов технического углерода П245 от радиуса молекул адсорбтива. Времена окисления образцов: 1 – 10, 2 – 20, 3 – 40, 4 – 50, 5 – 190 ч.

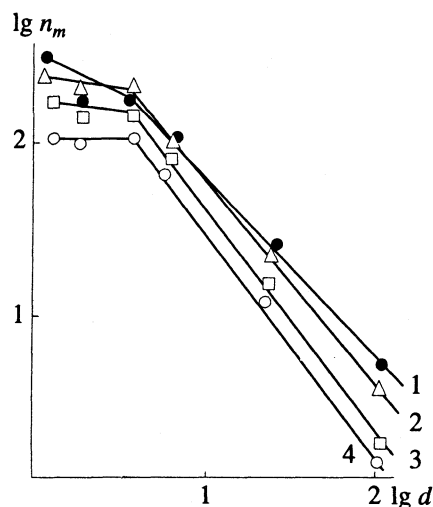


Рис. 3. Зависимости величин максимальной адсорбции (n_m , мг/г) от гидродинамического диаметра (d , нм) макромолекулярного клубка полиэтиленгликолей и декстранов для образцов П234. Времена термоокислительной обработки образцов: 1 – 40, 2 – 63, 3 – 20, 4 – 5 ч.

кулы адсорбтива. Значения S вычисляли по обычной формуле

$$S = \pi N_A n_m r^2, \quad (5)$$

где N_A – число Авогадро, n_m – емкость монослоя в моль/г, r – радиус молекулы адсорбтива. Из рис. 2 и табл. 3 следует, что размерность фракталов при определении сажевых частиц составляет $D = 2.8 - 3.4$. Причем, в зависимости от продолжительности термоокислительной обработки этих частиц протекает сначала процесс разупорядочения структуры, а затем можно отметить тенденцию к снижению беспорядка в этих структурах. Линейный характер зависимости $\lg S$ от $\lg r$ свидетельствует, как показывает рис. 2, о проявлении самоподобия сажевых структур в интервале r от 0.23 до 0.48 нм.

На рис. 3 приведены зависимости n_m – величин максимальной избыточной адсорбции водорастворимых полимеров – декстранов и полиэтиленгликолей от d – гидродинамического диаметра клубка гибкоцепной макромолекулы. Гидродинамический диаметр d был вычислен по формуле Флори–Фокса [17] с учетом зависимости характеристической вязкости раствора полимера от молекулярной массы. Эту зависимость учитывали с помощью уравнения Марка–Куна–Хаувинка. Тогда для диаметра макромолекулярного клубка получим

$$d = \left(\frac{M^{1+a} K}{F} \right)^{1/3}, \quad (6)$$

где K и a – коэффициенты этого уравнения, характеризующие энергию взаимодействия с растворителем и форму макромолекулы. Константу Фло-

ри F принимали равной 2.6×10^{21} моль $^{-1}$. Линейные зависимости $\lg n_m$ от $\lg d$ указывают на самоподобие структуры сажевых частиц в интервале значений d от 4 до 100 нм. Приведенные в табл. 4 значения фрактальности поверхности можно объяснить неупорядоченностью сросшихся предвестников с нанесенным углеродом. С ростом продолжительности термоокислительной обработки частиц сажи П234 структура становится более упорядоченной, хотя фрактальность поверхности сажевых частиц сохраняется. Приведенные в табл. 4 значения S были вычислены по данным низкотемпературной адсорбции аргона на приборе “Ареатрон” (Германия), диаметр мезопор d_p был рассчитан графически из кривой зависимости $dn_m/d\ln d$ от d .

Следует отметить, что фрактальность сажевых структур не вызывает сомнения в ее реальности, однако, некоторые допущения при вычислении могут внести поправки в значения D , представленные в данной работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Дубинин М.М. // Вестн. АН СССР. 1949. Т. 3. С. 19; Успехи химии. 1952. Т. 21. С. 513; 1955. Т. 24. С. 3.
- Дубинин М.М., Жуковская Е.Г. // Журн. физ. химии. 1956. Т. 30. С. 1840.
- Эльтекова Н.А., Назанский А.С., Эльтеков Ю.А. // Там же. 1990. Т. 64. С. 2112.
- Eltekov N.A., Eltekov Yu.A. Characterization of Porous Solids. II / Ed. by F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing. Amsterdam: Elsevier, 1991. P. 575.
- Mandelbrot B.B. The Fractal Geometry of Nature. N. Y.: Freeman, 1982. 362 p.

6. Geller B., Sernetz M. // *Anal. Chim. Acta*. 1984. V. 6 163. P. 17.
7. Sernetz M., Bittner H.R., Bach P., Gitterberd B. Characterization of Porous Solids II / Ed. by F. Rodrigues-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing. Amsterdam: Elsevier, 1991. P. 141.
8. Пфейфер П. Фракталы в физике / Под ред. Л. Пьетронеро, Э. Тозати: Пер. с англ. под ред. Я.Г. Синая, Н.Н. Халатникова. М.: Мир, 1988. С. 72.
9. Feder J. *Fractals*. N.Y.: Plenum Press, 1988. 283 p.
10. Pfeifer P., Obert M., Cole M.W. // *Proc. Roy. Soc.* 1989. V. A423. P. 169.
11. Неймарк А.В. // *Журн. физ. химии*. 1990. Т. 64. С. 2593.
12. Damme H., Levitz P., Fripiat J.J. // *J. Coll. Interface Sci.* 1988. V. 122. P. 1; Ehrburger-Doll F., Mors P.M., Jullien R. // *Ibid*. 1991. V. 147. P. 192.
13. Pfeifer P., Wu Y.J., Cole M.W., Krim J. // *Phys. Rev. Lett.* 1989. V. 62. P. 1997.
14. Раздьяконова Г.И., Эльтеков Ю.А. Адсорбция и хроматография макромолекул эластомеров / Под ред. Ю.А. Эльтекова и др. М.: Изд. ЦНИИТЭнефтехим., 1989. С. 13.
15. Раздьяконова Г.И., Горбачева И.В., Волощук А.М., Ларионова А.О. // Там же. С. 68.
16. Mercer H.N., Boyer A.H., Brusky P.L., Deviney M.L. // *Rubber Chem. Technol.* 1976. V. 49. P. 1068.
17. Флори П. Статистическая механика цепных молекул: Пер. с англ. М.: Мир, 1971. 360 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183:541.451:546.711

АДСОРБЦИЯ CO_2 ДВУХКОМПОНЕНТНЫМ АДСОРБЕНТОМ
НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ЦИРКОНИЯ И МАРГАНЦА

© 1993 г. Л. М. Шарыгин, В. Г. Пономарев, В. М. Галкин, И. Г. Нистель

Поступила в редакцию 25.06.92 г.

Исследована сорбция углекислого газа двухкомпонентным адсорбентом на основе аморфного твердого раствора оксидов циркония и марганца состава 65 мол. % ZrO_2 + 35 мол. % MnO_2 в статических условиях. Показано, что адсорбция CO_2 материалом носит необратимый характер. Определены сорбционные характеристики материала (емкость адсорбента, необратимая емкость, константы Генри и Фрейндлиха и изостерические теплоты), а также оценено влияние температуры вакуумирования образца на его сорбционную способность. На основании экспериментальных данных определены динамические характеристики адсорбента при различных скоростях газового потока.

Гидратированный диоксид циркония (ГДЦ), полученный традиционным "гелевым" методом, обладает высокой способностью поглощать CO_2 из газовых сред [1, 2]. В настоящее время широко распространяется прогрессивная золь-гель-технология синтеза гидратированных оксидов металлов [3, 4], позволяющая получать адсорбент с высоким выходом конечного продукта в виде гранул заданной формы и размера с большой механической прочностью. В работе [5] описаны результаты исследования адсорбции CO_2 материалом на основе ГДЦ, который был получен золь-гель-методом и содержал в своем составе гидроксид кальция. Обнаружены экстремальная зависимость емкости адсорбента от содержания в нем гидроксида кальция и необратимый характер сорбции CO_2 . Для повышения сорбционной и каталитической активности широко применяются также различные методы модифицирования адсорбентов оксидами марганца, в частности, MnO_2 [6 - 8].

Цель данной работы – исследование в статических и динамических условиях адсорбции углекислого газа двухкомпонентным адсорбентом состава 65 мол. % ZrO_2 + 35 мол. % MnO_2 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образец адсорбента получали золь-гель-методом [9] в виде сферических или близких к сферической форме гранул черного цвета диаметром 0.6 - 1.0 мм и механической прочностью 84 ± 10 МПа. Сорбент после высушивания до постоянной массы при 100°C представлял собой аморфный твердый раствор диоксидов циркония и марганца состава 65 мол. % ZrO_2 + 35 мол. % MnO_2 .

Параметры пористой структуры материала, определенные по низкотемпературной адсорбции паров азота и по изотерме адсорбции паров бензола, имели следующие значения: удельная

поверхность $411 \text{ м}^2/\text{г}$; сорбционный объем пор $0.326 \text{ см}^3/\text{г}$; эффективный радиус пор 1.3 нм. Содержание воды в образце, определенное по убыли массы навески при 600°C , составило 20 масс. %.

Полную изотерму адсорбции-десорбции CO_2 на образце материала снимали в статических условиях аналогично [5]. Навеску предварительно вакуумировали при 200°C в течение 3 ч. Для выяснения влияния температуры обезгаживания адсорбента в вакууме на его сорбционную способность на одном и том же образце снимали изотермы адсорбции CO_2 при 25°C в области равновесных давлений газа от 20 до 1330 Па, проводя предварительно перед снятием изотерм термодесорбцию при 100, 150, 200, 300 и 400°C соответственно.

На основании данных по адсорбции диоксида углерода в области $40 - 75^\circ\text{C}$ строили изостеры сорбции для определенного заполнения емкости материала в координатах линейного уравнения Клаузиуса-Клапейрона [10]. Кроме того, снимали кинетические кривые сорбции CO_2 на образце двухкомпонентного адсорбента при 25, 50 и 75°C и постоянном равновесном давлении газа 4000 Па.

Динамику адсорбции углекислого газа исследовали из бинарной смеси $\text{He}-\text{CO}_2$. Концентрация CO_2 в смеси составляла $1.5 - 2.5 \times 10^{-2}$ об. %, концентрация всех других примесей в гелии была в ~100 раз меньше. Газовую смесь $\text{He}-\text{CO}_2$ пропускали через колонку с адсорбентом (внутренний диаметр 10.0 мм и длина 260 мм), которая имела четыре линии отвода газа, соединенные с хроматографом ХТМ-73ГЛ. Скорость пропускания газа изменяли от 2.65 до 37.2 см/с. Выходные кривые сорбции снимали для высоты слоя адсорбента от 5.0 до 25.5 см.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведена изотерма адсорбции-десорбции CO_2 сорбентом, характеризующаяся крутым подъемом при малых равновесных давлении

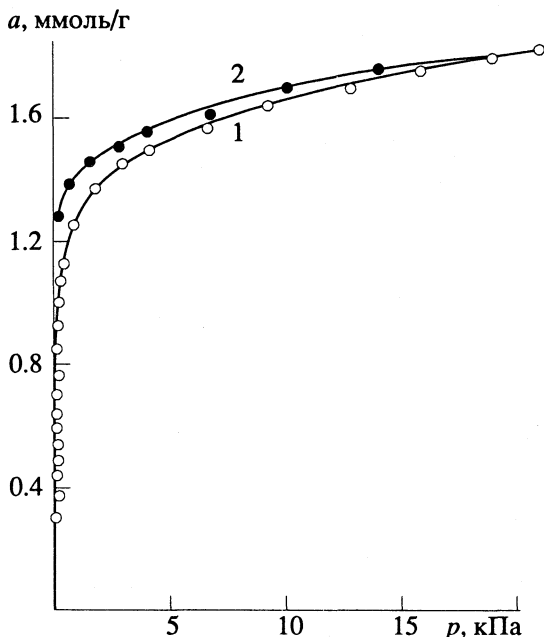


Рис. 1. Изотерма адсорбции (1)–десорбции (2) CO_2 на сорбенте при 25°C.

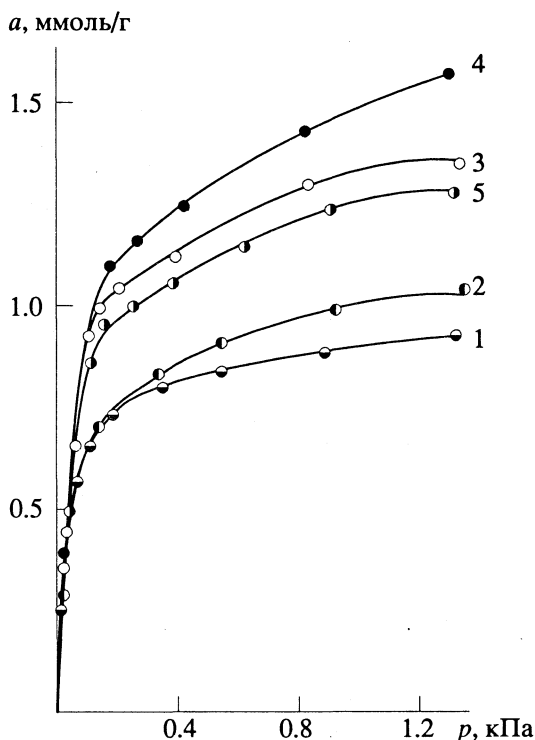


Рис. 2. Изотермы адсорбции CO_2 на сорбенте, термо-десорбцию которого проводили в вакууме при температурах, °C: 1 – 100, 2 – 150, 3 – 200, 4 – 300, 5 – 400.

ниях газа и областью насыщения при больших. Емкость адсорбента по CO_2 (a_m), определенная по уравнению Ленгмюра экстраполяцией экспериментальных данных в области больших равновесных давлений газа (от 10 до 20 кПа) $kp \rightarrow \infty$, составила 1.8 ммоль/г. Десорбционная ветвь изотермы указывает на необратимый характер адсорбции углекислого газа материалом. Необратимо сорбированное количество диоксида углерода (a_n) при откачке образца в течение 2 ч до остаточного давления 1.3×10^{-3} Па составило 1.28 ммоль/г, т.е. 70% от a_m .

В области низких давлений CO_2 (до 100 Па) экспериментальные данные по адсорбции газа удовлетворительно (коэффициент корреляции для шести экспериментальных точек $R = 0.92$) описывается уравнением Генри:

$$a = K_d c, \quad (1)$$

где K_d – константа Генри или коэффициент распределения, c – концентрация сорбента в газовой фазе. Коэффициент распределения, рассчитанный по уравнению (1), составил $2.7 \times 10^4 \text{ см}^3/\text{г}$.

В области средних равновесных давлений газа от 100 до 2000 Па изотерма адсорбции CO_2 на исследуемом образце хорошо описывается (для семи экспериментальных точек $R = 0.98$) уравнением Фрейндлиха, которое в линейной форме имеет вид:

$$\ln a = \ln K + \frac{1}{n} \ln p, \quad (2)$$

где p – равновесное давление, K и n – константы. По экспериментальным данным (рис. 1) и уравнению (2) были определены константы Фрейндлиха ($K = 0.56 \text{ ммоль/г Па}$, $n = 7.69$).

Температура предварительного обезгаживания образца адсорбента в вакууме оказывает значительное влияние на его адсорбционную способность по CO_2 (рис. 2). В табл. 1 приведены сорбционные характеристики материала: сорбционная емкость образца при давлении газа 1300 Па; абсолютное значение емкости (γ), рассчитанное на единицу поверхности; константы уравнений Фрейндлиха и Генри в зависимости от температуры вакуумной десорбции. При повышении температуры обезгаживания от 100 до 300°C емкость адсорбента возрастает в 1.5 раза. Дальнейшее повышение температуры до 400°C приводит к снижению сорбционной способности образца. Аналогичным образом при увеличении температуры обезгаживания материала изменяются константы Фрейндлиха и Генри. Кроме того, при термодесорбции в области 100 – 300°C происходит увеличение значений убыли массы и γ . Вероятно, эти процессы связаны с удалением из твердой фазы воды и диоксида углерода, попавшего в материал при синтезе. Снижение сорбируемости газа после обезгаживания образца при 400°C обусловлено уменьшением удельной поверхности, так как величина γ практически не изменяется.

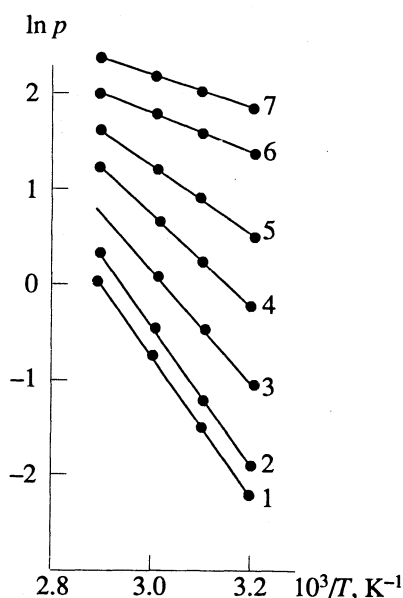
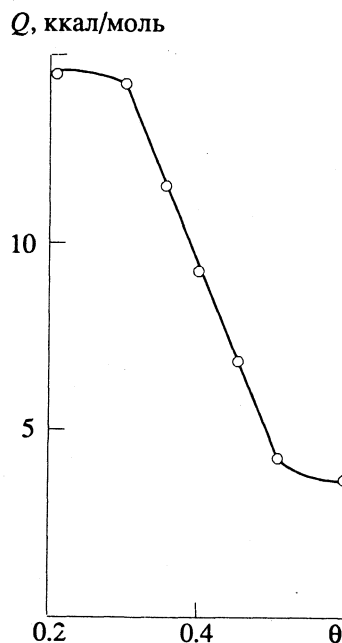
Таблица 1. Зависимость сорбционных характеристик материала от температуры обезгаживания в вакууме (Δm – убыль массы)

$t, ^\circ\text{C}$	$\Delta m, \%$	$a, \text{ммоль/г}$	$s_{\text{N}_2}, \text{м}^2/\text{г}$	$\gamma, \text{мкмоль/м}^2$	$K, \text{ммоль/г Па}$	$1/n$	$K_d \times 10^4, \text{см}^3/\text{г}$
100	6.3	0.94	369	2.54	0.24	0.20	1.88
150	8.3	1.05	—	—	0.26	0.20	1.88
200	10.7	1.38	321	4.30	0.56	0.13	2.71
300	14.4	1.57	290	5.41	0.64	0.14	2.94
400	14.6	1.30	243	5.35	0.46	0.16	2.50

На рис. 3 приведены изостеры адсорбции CO₂ для различных значений заполнения емкости адсорбента в координатах линейной формы уравнения Клаузиуса–Клапейрона, а на рис. 4 показана зависимость изостерической теплоты адсорбции углекислого газа материалом от степени заполнения емкости. Из рис. 4 видно, что при небольших заполнениях емкости $\theta < 0.25$ теплота адсорбции CO₂ практически постоянна и равна 14.5 ккал/моль. Высокое значение теплоты адсорбции указывает на химический характер взаимодействия молекул газа с адсорбционно однородными центрами. При увеличении заполнения емкости материала от 0.25 до 0.50 теплота адсорбции уменьшается в 3 раза (от 14.5 до 4.5 ккал/моль), что связано с неоднородностью адсорбционных центров и соответственно с различной энергией взаимодействия молекул CO₂ с ними [11]. Не случайно при этих значениях заполнения емкости изотерма адсорбции CO₂ подчиняется уравнению Фрейндлиха, которое, как известно [12], наиболее применимо для описания

адсорбции газов на неоднородных поверхностях и с успехом используется для обработки экспериментальных данных по адсорбции диоксида углерода неорганическими сорбентами [11, 13]. При степени заполнения емкости материала больше 0.5 адсорбция газа происходит по физическому механизму, так как значения Q невелики.

На рис. 5 приведены кинетические кривые сорбции CO₂ на исследуемом образце адсорбента состава 65 мол. % ZrO₂ + 35 мол. % MnO₂ при 25, 50 и 75°C и практически постоянном давлении газа 4000 Па. При 25 и 50°C кинетические кривые совпадают, т.е. для данных температур скорости адсорбции молекул диоксида углерода одинаковы. Дальнейшее повышение температуры процесса до 75°C приводит к заметному увеличению скорости адсорбции CO₂. Можно допустить, что в статических условиях при высоком давлении газа лимитирующей стадией процесса сорбции является диффузия молекул адсорбента в поровом объеме сферических гранул. Тогда на основании кинетических данных (рис. 5) можно по упрощенной

**Рис. 3.** Изотермы адсорбции CO₂ для различных значений заполнения емкости сорбента: 1 – 0.20, 2 – 0.30, 3 – 0.35, 4 – 0.40, 5 – 0.45, 6 – 0.50, 7 – 0.60.**Рис. 4.** Зависимость изостерической теплоты адсорбции CO₂ от степени заполнения емкости сорбента.

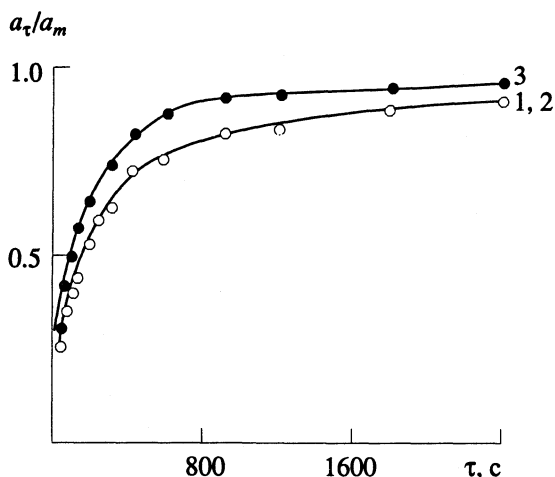


Рис. 5. Кинетические кривые сорбции CO_2 при температурах, °C: 1 – 25, 2 – 50, 3 – 75.

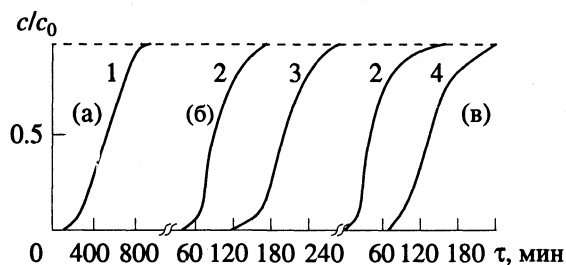


Рис. 6. Выходные кривые сорбции CO_2 двухкомпонентным адсорбентом для различных линейных скоростей пропускания газа, см/с: (а) – 2.65, (б) – 9.63, (в) – 37.20. Высота слоя сорбента, см: 1 – 5.0, 2 – 7.0, 3 – 15.5, 4 – 25.5.

формуле [14] рассчитать коэффициент диффузии:

$$D = 0.308r^2/\pi^2\tau_{1/2}, \quad (3)$$

где r – радиус гранулы, м; $\tau_{1/2}$ – время полузаполнения емкости адсорбента, с.

Для 25 и 50°C коэффициент диффузии составляет $3.4 \times 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$. При повышении температуры до 75°C значение D возрастает в ~2 раза и становится равным $5.8 \times 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$, что указывает на активированный характер диффузионного процесса. Для активированной диффузии зависи-

Таблица 2. Зависимость динамических характеристик адсорбента от линейной скорости газового двухкомпонентного потока

W	a_g	L/L_0	$D \times 10^{12}$
2.65	0.24	1.8	–
9.83	0.25	1.7	7.67
37.20	0.28	1.8	7.83

Обозначения. W – скорость газа, см/с; a_g – динамическая емкость, ммоль/г; D – коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$.

мость D от температуры описывается известным уравнением

$$D = D_0 \exp(-E_a/RT), \quad (4)$$

где E_a – энергия активации диффузионного процесса. Рассчитанное по уравнению (4) значение $E_a = 4.8 \text{ ккал/моль}$.

На рис. 6 приведены выходные кривые сорбции углекислого газа на адсорбенте из бинарной смеси $\text{He}-\text{CO}_2$ при различных скоростях пропускания газа и высоте слоя материала. При линейной скорости газового потока $W = 2.65 \text{ м/с}$ выходная кривая характеризуется резким подъемом при малых проскоковых концентрациях и явно выраженным насыщением при больших. При повышении скорости пропускания газа наблюдается растянутость выходных кривых в области больших проскоковых концентраций CO_2 .

По выходным кривым сорбции диоксида углерода двухкомпонентным адсорбентом из газовой смеси $\text{He}-\text{CO}_2$ определяли динамическую емкость (a_d) и длину работающего слоя (L_0) материала. Количество поглощенной примеси до “проскока”, отнесенное к массе сорбента, т.е. a_d находили по уравнению [10]:

$$a_d = G(c_0 - c_{\text{пр}})\tau_0/m, \quad (5)$$

где G – расход газа, л/мин; c_0 – исходная концентрация CO_2 в смеси, вртм ; $c_{\text{пр}}$ – проскоковая концентрация, вртм ; τ_0 – время “проскока”, мин; m – масса адсорбента, г.

Высоту работающего слоя определили с помощью соотношения Майклса–Трейбла [10]:

$$L_0 = L \frac{\tau_p - \tau_0}{\tau_p - (1 - \phi)(\tau_p - \tau_0)}, \quad (6)$$

где L – длина слоя, см; τ_p – время появления равновесной концентрации, мин; τ_0 – время “проскока”, мин; ϕ – коэффициент симметричности кривой.

Дополнительно по экспериментальным данным с использованием кинетических кривых [14] определяли коэффициент диффузии (D). Зависимость динамических характеристик исследуемого сорбента от линейной скорости газового потока приведена в табл. 2. Анализируя полученные результаты, можно заключить, что режим переноса фронта сорбции близок к параллельному, так как отношение высоты слоя адсорбента к высоте работающего слоя $L/L_0 \approx 2$. Увеличение линейной скорости пропускания газовой смеси через колонку с материалом от 2.65 до 37.20 см/с практически не влияет на значения динамической емкости адсорбента по диоксиду углерода и коэффициента диффузии молекул CO_2 в твердой фазе. Кроме того, снятые для различной высоты слоя материала при $W > 2.65 \text{ см/с}$ выходные кривые практически параллельны, т.е. влияние внешней диффузии и продольного переноса невелико [14, 15]. Исходя из полученных данных, можно заключить, что в динамических условиях массо-

перенос лимитируется процессом внутренней диффузии молекул CO₂ в твердой фазе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Добрускин В.Х., Кораблева А.А., Михайлов В.Н. и др. // Коллоид. журн. 1976. Т. 38. № 3. С. 569.
2. Кораблева А.А., Фишман Г.М. // Там же. 1981. Т. 43. № 5. С. 982.
3. Шарыгин Л.М., Гончар В.Ф., Моисеев В.Е. // Ионный обмен и ионометрия. Л., 1986. В. 5. С. 9.
4. Baran V., Caletka R., Tuml M., Urbanek V.-J. // Radioanal. Chem. 1975. V. 24. N. 2. P. 353.
5. Шарыгин Л.М., Пономарев В.Г., Галкин В.М., Перехожева Т.Н. // Коллоид. журн. 1986. Т. 48. № 2. С. 386.
6. Семушин А.М., Белов Б.А., Степченко И.В. // Журн. прикл. химии. 1984. Т. 57. № 11. С. 2608.
7. Еремеев А.П., Плеткина Е.П. // Там же. 1984. Т. 57. № 8. С. 1854.
8. Кесэра К.К. Заявка 59-105055, заявлена 07.12.82, № 57 - 21043. Опубликовано 18.06.84, МКИ C09 C3/06, C01 25/00 (Япония).
9. Шарыгин Л.М., Пономарев В.Г., Галкин В.М., Жуков С.С. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1990. Т. 26. № 4. С. 818.
10. Кельцев Н.В. Основы сорбционной техники. М., 1984. С. 246.
11. Авгуль Н.Н. и др. // Журн. физ. химии. 1968. Т. 42. № 10. С. 2678.
12. Тренел Б. Хемосорбция. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. С. 327.
13. Batis Landoulsi H., Vergnon P. // Bull. Soc. Chem. France. 1982. V. 1. N. 7 - 8. P. 208.
14. Тимофеев Д.М. Кинетика сорбции. М.: Изд-во АН СССР, 1962.
15. Фролов В.Ф., Ромашенков П.С. Теорет. основы хим. технологии. 1968. Т. 2. № 3. С. 369.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 543.544:541.183

ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИОННЫХ СВОЙСТВ ДИМЕЛЕМОНА МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 1993 г. Т. Б. Гаврилова, Ю. С. Никитин, Т. А. Рудницкая, А. И. Финкельштейн

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

Поступила в редакцию 15.07.92 г.

Методом газовой хроматографии изучены адсорбционные свойства димелемона (N, N'-бис(6,10-диамино-симм-гептазин-2-ил)мочевина). Определены термодинамические характеристики адсорбции на нем органических соединений разной природы (углеводороды, простые и сложные эфиры, кетоны, спирты, ацетальдегид, хлорбензол и дихлорметан). Установлена достаточно высокая однородность его поверхности к этим соединениям. Показано, что димелемон является сильноспецифическим адсорбентом, а его поверхность обладает невысоким дисперсионным потенциалом. Для кислородсодержащих соединений получены высокие значения удерживаемых объемов и теплот адсорбции. Сделан вывод о возможности использования димелемона в качестве адсорбента-накопителя легколетучих соединений с активными функциональными группами.

Производные симм-гептазина благодаря высокой термической (выше 400°C) и химической стойкости находят различное применение в газовой хроматографии [1, 2]. Мелонированный силехром был применен для разделения легких углеводородов и хлоруглеводородов [1]. Используя мономер мелона – мелем (2,6-триамино-симм-гептазин), можно анализировать полиядерную ароматику. Однако химия и адсорбционные свойства поверхности производных симм-гептазина изучены очень неглубоко, несмотря на то что данные соединения уже нашли широкое применение и перспективны для дальнейшего использования.

В данной работе методом газовой хроматографии изучены свойства поверхности димелемона с

целью использования его в качестве адсорбента-накопителя вредных примесей в воздушной среде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Димелемон (N, N'-бис(6,10-диамино-симм-гептазин-2-ил)мочевина):

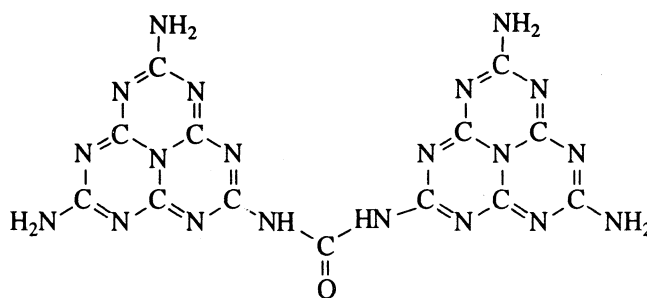


Таблица 1. Значения удельных (V_g) и относительных ($V_{отн} = (V_g/V_g(n\text{-пентана}))$) удерживаемых объемов органических соединений разной полярности при 150°C

Адсорбаты	V_g , мл/г	$V_{отн}$
Пентан	2.7	1
Гептан	16.6	6.2
Бензол	12.3	4.6
Толуол	33.1	12.3
Метилэтилкетон	43.6	16.1
Диэтиловый эфир	9.8	3.6
Дипропиловый эфир	37.6	13.9
Этилацетат	60.7	22.5
n-Бутанол	219	81.1
изо-Бутанол	155	57.4
втор-Бутанол	123	45.5
трет-Бутанол	87.1	32.3

термостоек до 400°C, не растворим в воде и органических растворителях [3].

Образец димелемона получали путем пиролиза мочевины по методике, описанной в работе [3]. Отмытый от примесей продукт прокачивали в токе инертного газа при 300°C в течение 5 ч. Удельная поверхность димелемона, определенная методом тепловой десорбции по низкотемпературной адсорбции азота, составляет 25 м²/г. Исследования свойств поверхности димелемона проводили на хроматографе марки "Цвет-165" с пламенно-ионизационным детектором. Применяли стеклянные колонны длиной 0.5 м и внутренним диаметром 1 - 1.5 мм. В качестве газа-носителя использовали азот, скорость которого составляла 20 мл/мин.

В работе определяли удельные удерживаемые объемы (V_g), относительные (к пентану) удерживаемые объемы ($V_{отн}$), дифференциальные теплоты адсорбции при близком к нулевому заполнении поверхности ($\bar{q}_1$) и изучали закономернос-

ти удерживания веществ разных классов соединений на димелемоне. В табл. 1 приведены величины удерживания разных классов соединений на димелемоне.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На поверхности этого адсорбента наблюдается более сильное удерживание всех классов ароматических и кислородсодержащих соединений по сравнению с *n*-алканами. Для молекул с близкими значениями поляризуемости, таких пар как пентан-диэтиловый эфир, гептан-дипропиловый эфир, времена удерживания резко различаются. Вклад атома кислорода в адсорбцию эфиров на поверхности димелемона определяется влиянием свободных электронных пар, а не поляризуемостью молекул адсорбатов. Величины удерживания возрастают в ряду пентан-диэтиловый эфир-метилэтилкетон-*n*-бутанол, что связано с ростом вклада специфических взаимодействий молекул с поверхностью адсорбента.

Определенные на поверхности димелемона теплоты адсорбции ($\bar{q}_1$) имеют высокие значения, особенно для кислородсодержащих соединений (рис. 1). Теплоты адсорбции для кислородсодержащих соединений на димелемоне превышают соответствующие величины, полученные на таких полярных адсорбентах, как хромсорб-104 (сополимер акрилонитрила с дивинилбензолом) [4] и гидроксильированный силохром [4, 5] (табл. 2). Как следует из табл. 2, взаимодействие функциональных групп молекул адсорбата с нитрильными группами поверхности хромсорба-104 слабее, чем с активными центрами поверхности димелемона. Так, на димелемоне значения $\Delta\bar{q}_1$, определенные как разность теплот адсорбции полярной молекулы и *n*-алкана с числом атомов углерода, соответствующим общему числу атомов углерода и кислорода исследуемого адсорбата, для этилацетата на ~17 кДж/моль больше, чем на хромсорбе-104. Однако величины теплот адсорбции кислородсодержащих соединений по сравнению с *n*-алканами на силохроме, поверхность которого покрыта силанольными группами, значительно выше, чем на димелемоне. Вклад в адсорбцию спиртовой группы на поверхности димелемона составляет ~36 кДж/моль, а у силохрома — 47 кДж/моль. Высокие инкременты теплоты адсорбции эфиров, кетонов и спиртов ($\Delta\bar{q}_1$) на димелемоне связаны с большим вкладом энергии водородной связи в удерживание этих адсорбатов на поверхности. Вероятно, активными центрами поверхности димелемона являются атомы азота и водорода, выступающие в качестве доноров и акцепторов электронов атомов адсорбируемых молекул.

Зависимости величин $\lg V_g$ и $\bar{q}_1$ для *n*-алканов, спиртов, простых и сложных эфиров от числа

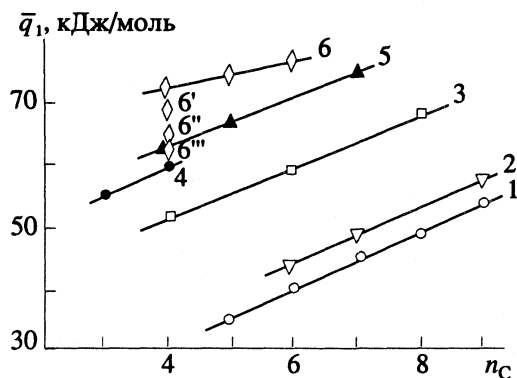


Рис. 1. Зависимости дифференциальных теплот адсорбции ($\bar{q}_1$) от числа атомов углерода (n_C) на димелемоне для: 1 — *n*-алканов, 2 — *n*-алкилбензолов, 3 — простых эфиров, 4 — кетонов, 5 — сложных эфиров, 6 — *n*-спиртов (6', 6'' и 6''' — соответственно изо-, втор- и трет- C_4H_9OH).

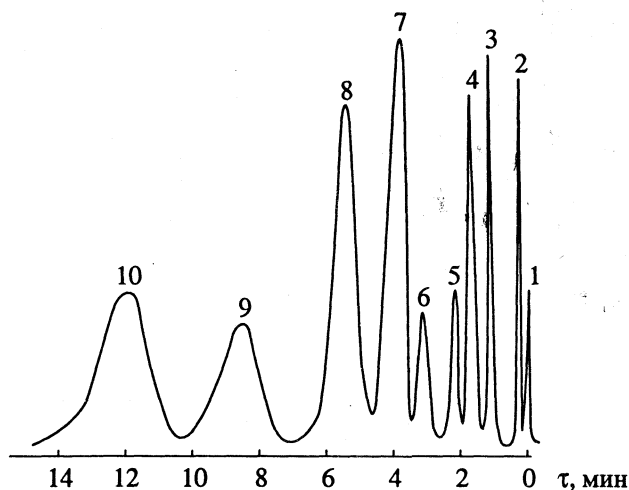


Рис. 2. Хроматограмма смеси органических соединений; температура колонны 120°C, колонна 0.5 м × 1.2 мм; 1 — ацетальдегид, 2 — диэтиловый эфир, 3 — ацетон, 4 — хлорбензол, 5 — метилэтилкетон, 6 — этилацетат, 7 — *n*-пропанол, 8 — *m*-хлортолуол, 9 — *o*-дихлорбензол, 10 — *n*-бутанол.

атомов углерода в молекуле хорошо описываются уравнениями (при 150°C):

$$\lg V_g = a + bn, \quad \bar{q}_1 = a_1 + b_1 n,$$

коэффициенты которых приведены в табл. 3.

Приращение $\Delta\bar{q}_1$ на группы $-CH_2-$ для *n*-алканов и эфиров равно 4.3 кДж/моль и близко к полученным на силохроме С-80 (4.2 кДж/моль) [4], что свидетельствует о невысоком дисперсионном потенциале поверхности исследуемого адсорбента. Из приведенных результатов следует, что вклад, вносимый атомом кислорода, составляет для простых эфиров —18 кДж/моль, а для ацетатов — 29 кДж/моль.

Вклад в адсорбцию, приходящийся на группу $-CH_2-$, для спиртов имеет меньшее значение, чем для других классов соединений, и составляет 2.3 кДж/моль. Это, возможно, связано с уменьше-

Таблица 2. Дифференциальные теплоты адсорбции молекул разной полярности ($\bar{q}_1$, кДж/моль) и вклад специфических взаимодействий функциональных групп в теплоту адсорбции ($\Delta \bar{q}_1$), полученные на димелемоне (I), хромсорбе-104 (II) и гидроксильном сорбенте (III) [2]

Адсорбаты	$\bar{q}_1$	$\Delta \bar{q}_1$	$\bar{q}_1$	$\Delta \bar{q}_1$	$\bar{q}_1$	$\Delta \bar{q}_1$
	I		II		III	
<i>n</i> -Пентан	36		44		20	
<i>n</i> -Гексан	41		51		25	
Диэтиловый эфир	52	16	48	4	48	28
Этилацетат	63	22	56	5	50	25
Метилэтилкетон	61	25	59	15	53	33
<i>n</i> -Бутанол	72	36	67	23	67	47

Таблица 3

Вещества	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i> ₁	<i>b</i> ₁
<i>n</i> -Алканы	-1.52	0.39	15.6	4.3
Простые эфиры	-1.12	0.37	33.7	4.3
Сложные эфиры (ацетаты)	0.21	0.37	45.4	4.3
<i>n</i> -Спирты	0.90	0.37	62.3	2.3

Таблица 4. Величины удельных удерживаемых объемов для молекул разной полярности, полученные при 20 (V_g , л/г) и 200°C ($V_g \times 10^3$, л/г) на димелемоне (I), полисорбе-1 (II) и тенаксе GC (III)

Адсорбаты	20°C	200°C	20°C	200°C	20°C	200°C
	I		II		III	
Пентан	0.27	0.84	16.1	5.5	6.6	1.5
Гептан	5.3	4.2	38.5	24.5	131.1	5.9
Толуол	18.9	7.1	433.9	41.7	243.6	16.4
Хлорбензол	31.7	9.9	—	—	—	—
Дихлорметан	2.8	0.41	—	—	—	—
Ацетальдегид	4.0	0.41	—	—	—	—
Ацетон	16.7	3.2	9.6	4.1	5.5	2.4
Метилэтилкетон	96.5	7.3	54.5	10.6	39.8	4.2
Этилацетат	152	9.3	56.5	11.8	44.7	0.45
<i>n</i> -Бутанол	4283	19.9	162.8	15.9	54.9	6.3

нием вклада водородной связи в удерживание спиртов димелемоном вследствие стерических препятствий при росте углеродной цепи молекул адсорбатов. Еще более сильное уменьшение теплоты адсорбции (рис. 1) и удерживаемых объемов (табл. 1) у изомеров спиртов с разветвленной углеродной цепью также можно объяснить стерическими препятствиями при формировании водородной связи. Несмотря на высокие вклады в адсорбцию активных функциональных групп молекул на поверхности димелемона, хроматографические

пики имеют симметричную форму (рис. 2). Хроматограмма, снятая в изотермическом режиме (рис. 2), демонстрирует также влияние специфичности поверхности на удерживание. Например, *n*-пропанол с меньшими молекулярной массой и температурой кипения по сравнению с хлорбензолом адсорбируется на поверхности значительно сильнее. Характерная особенность этого адсорбента (сильное удерживание полярных молекул и высокие значения их теплот адсорбции по сравнению с углеводородами) может быть использована для концентрирования токсичных соединений.

Из зависимости удельных удерживаемых объемов ряда органических соединений от обратной температуры были определены удерживаемые объемы при 20 и 200°C (табл. 4). Из табл. 4 следует, что адсорбционная емкость ($V_g^{200^\circ\text{C}}$) хлор- и кислородсодержащих соединений имеет высокие значения. Сопоставление величин удерживания на исследуемом адсорбенте и известных адсорбентах-концентраторах (полисорбе-1 и тенаксе GC) [6], показывает, что адсорбционная емкость для легколетучих молекул с активными функциональными группами на поверхности димелемона значительно выше, особенно для спиртов и кетонов. Кроме того, в отличие от полисорба-1 и тенакса GC на поверхности димелемона наблюдается более сильная адсорбция кислородсодержащих соединений по сравнению с углеводородами. Это свойство поверхности может быть использовано для селективного выделения соединений с атомом кислорода из сложных смесей.

Несмотря на значительную адсорбционную емкость димелемона десорбция всех исследуемых соединений с его поверхности происходит при 200°C быстро и полностью.

Таким образом, поверхность димелемона достаточно однородна и при сравнительно невысоком дисперсионном потенциале обладает высокоспецифическими свойствами. Свойства поверхности димелемона позволяют использовать его в качестве адсорбента-накопителя легколетучих соединений с активными функциональными группами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gvozdevich T.N., Kiselev A.V., Yashin Ya.I. // J. Chromatography. 1976. V. 116. N. 1. P. 63.
2. Гаврилова Т.Б., Рудницкая Т.А., Финкельштейн А.И. А. с.1539654. СССР Б.И. 1990. № 4.
3. Рожнова М.В., Финкельштейн А.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1990. Т. 33. № 4. С. 113.
4. Киселев А.В., Пошкус Д.П., Яшин Я.И. Молекулярные основы газоадсорбционной хроматографии. М.: Химия, 1986.
5. Ле Зунг. Дис. ... канд. хим. наук. М., 1971.
6. Бардина И.А., Ковалева Н.В., Никитин Ю.С., Протонина И.С. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 11. С. 3018.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183; 541.13

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛЯРИЗОВАННЫХ УГЛЕЙ I. ВЛИЯНИЕ ПОЛЯРИЗАЦИИ НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ ГРУППЫ

© 1993 г. Д. А. Свешникова*, А. Н. Абакаров*, А. В. Дрибинский**, М. М. Гафуров*,
Т. Ю. Кулешова*, П. А. Салтыков*, А. В. Ширков***

Российская академия наук

**Дагестанский научный центр, Институт проблем геотермии, Махачкала*

***Институт электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва*

****Институт общей физики, Москва*

Поступила в редакцию 27.07.92 г.

Исследованы количества и характер поверхностных функциональных групп на активированном угле КМ-2, подвергнутом электрической обработке. Показано, что анодная поляризация изменяет количество групп кислотного характера, катодная поляризация приводит к частичному исчезновению поверхностных групп кислотного характера и появлению поверхностных групп основного характера. Определены логарифмы констант диссоциации кислотных и основных функциональных групп.

Исследованию природы поверхностных кислородсодержащих групп с использованием химических, электрохимических и спектральных методов посвящено большое число работ [1 - 4]. Несмотря на условность подхода к интерпретации полученных экспериментальных данных различные методы дают качественно согласующиеся результаты, что позволяет из большого числа теоретически возможных поверхностных соединений выделить два основных типа групп – кислотного и основного характера. К функциональным группам кислотного характера относят карбонильные, карбоксильные хинонные и фенольные группы. Иногда кислотные группы классифицируют в порядке возрастания величины рК [4]: группы с рК, равными 2.0 - 5.0, относят к карбоксильным группам; группы с рК в интервале 5.0 - 10.0 – к лактоным и гидроксильным; группы с рК, превышающими 10.0, – к фенольным группам. Природа основных кислородсодержащих групп не вполне ясна. Их структуры подробно обсуждены в работах [1, 5, 6].

При химическом и электрохимическом окислении углеродных материалов концентрация кислотных функциональных групп увеличивается, при катодном восстановлении – снижается [4, 7].

Из литературы известно, что окисленные активированные угли приобретают способность сорбировать различные катионы [8]. В связи с этим важное значение приобретает модифицирование поверхности углеродных материалов с целью придания ей необходимых свойств. В решении этого вопроса существенный вклад может внести электрохимическая обработка поверхности активированных углей. Так, в [9] обнаружено, что

электрохимическая обработка влияет на гидрофильно-гидрофобные свойства угля КМ-2. В [10] исследовано влияние условий электрохимической обработки на адсорбционные свойства графита.

Цель данной работы – изучение влияния поляризации на количество и характер поверхностных функциональных групп угля КМ-2.

Исследование количества и констант диссоциации поверхностных групп кислотного и основного характера осуществляли потенциометрическим титрованием по методу отдельных навесок [11]. Определение карбоксильных, лактоновых и фенольных функциональных групп проводили нейтрализацией 0.05 н. растворами NaHCO_3 , Na_2CO_3 , NaOH [1]. Поляризацию угля осуществляли в ячейке с разделенными анодным и катодным пространствами, в течение 1 ч в растворе хлористого калия с добавками борной кислоты. Величины рН довели растворами NaOH или HCl . После поляризации угли тщательно отмывали бидистиллированной водой и высушивали при 105°C в течение 2 ч. Все опыты проводили при температуре $22 \pm 2^\circ\text{C}$. Инфракрасные спектры пропускания снимали на двулучевом спектрофотометре “Перкин–Элмер 180”. В качестве иммерсионной среды использовали вазелиновое масло. Оже-спектры снимали на установке А-600 фирмы “RIBER” ($P = 5 \times 10^{-8}$ Па). Разрешение энергоанализатора с цилиндрическим зеркалом – 0.25%, энергия пучка первичных электронов (E_p) – 3 кэВ, диаметр электронного пучка 20 мкм.

Образцы для оже-спектроскопии готовили нанесением порошка угля (исходного или обработанного) на таблетки из индия диаметром 1 см с

Таблица 1. Режимы обработки и количество кислых и основных (c_k и c_o) поверхностных групп на углях "А" и "А_г"

№	Обработка		c_k , мг-экв/г		c_o , ммоль/г	
	pH	i , мА/г	"А"	"А _г "	"А"	"А _г "
1	исходные угли		0.783	0.230	0.000	0.544
2	10.5	13.0	0.270	–	0.430	–
3	10.5	60.0	0.160	0.220	0.710	0.420
4	1.4	13.0	0.400	–	0.310	–
5	1.4	60.0	0.200	–	0.540	–
6	10.5	13.0	0.597	–	0.000	–
7	10.5	60.0	0.671	0.480	0.000	0.000
8	1.4	13.0	0.609	–	0.000	–
9	1.4	60.0	0.642	–	0.000	–

Примечание. Указаны значения pH буфера. В опыте № 1 поляризация отсутствовала; в опытах № 2 - 5 – катодная, в опытах № 6 - 9 – анодная поляризация.

последующим прессованием при давлении 100 - 150 кг/см². Анализ поверхности угля проводили по основным компонентам углеродного материала (углерод и кислород), а также по элементам, присутствующим в растворе (натрий и хлор).

В работе использовали два типа угля КМ-2 – исходный уголь, обозначаемый в дальнейшем как уголь "А", и уголь "А_г", подвергнутый нагреву в инертной атмосфере при 900°C, обозначаемый далее как "А_г". Режимы отработок, количество кислых и основных групп на поверхности углей представлены в табл. 1, из которой следует, что

на поверхности исходного угля находятся группы кислотного характера.

Логарифмы констант диссоциации поверхностных функциональных групп (ПФГ) угля "А", рассчитанные из кривых потенциометрического титрования, представлены в табл. 2, из которой следует, что на поверхности этих углей имеются карбоксильные группы с двумя разными значениями рК. В литературе для карбоксильных групп встречаются различные значения рК: 4.4; 4.8; 7.2 [8, 12], но наиболее характерным считается значение 5.8 [13]. Лактонные группы, занимающие промежуточное положение между карбоксильными и фенольными, характеризуются величинами рК, определенными из кривых потенциометрического титрования (около 8.2).

Для фенольных групп нами получено значение рК, равное 9.2. Некоторые расхождения в величинах рК, найденных в настоящей работе и в работе [4], по-видимому, связано с различиями в природе исследуемых углеродных материалов.

Из табл. 1, 2 следует, что катодная обработка приводит к частичному исчезновению поверхностных функциональных групп кислотного характера. Вместе с тем, катодная поляризация ведет к появлению на поверхности двух типов групп основного характера, количество которых зависит от плотности тока и от pH раствора, в котором проводили поляризацию. В щелочных растворах наиболее легко восстанавливаются карбоксильные группы. В растворах с pH = 1.4 при малых плотностях тока восстанавливаются карбоксильные группы, имеющие рК = 5.8, при увеличении плотности тока восстанавливаются все карбо-

Таблица 2. Характеристики (логарифмы констант диссоциации) поверхностных групп угля "А" (нумерация опытов аналогична табл. 1)

№	Кислые ПФГ, мг-экв/г						Основные ПФГ, ммоль/г			
	(а)	lg K	(б)	lg K	(в)	lg K	I тип	lg K	II тип	lg K
1	0.343 0.110	5.80 7.65	0.100	8.20	0.230	9.20	0.00	–	0.000	–
2	0.000	–	0.100	8.20	0.170	9.20	0.350	9.00	0.080	11.20
3	0.000	–	0.000	–	0.160	–	0.520	8.50	0.200	11.00
4	0.120	7.60	0.100	8.20	0.180	9.20	0.190	8.75	0.120	11.00
5	0.000	–	0.090	8.30	0.110	9.20	0.480	8.75	0.060	10.90
6	0.127 0.200	5.80 7.80	0.090	8.30	0.180	9.20	0.000	–	0.000	–
7	0.202 0.220	5.80 7.80	0.222	8.30	0.027	9.20	0.000	–	0.000	–
8	0.150 0.207	5.70 7.80	0.101	8.30	0.151	9.20	0.000	–	0.000	–
9	0.230 0.175	5.75 7.65	0.140	8.30	0.097	9.20	0.000	–	0.000	–

Примечание. Приведены результаты для карбоксильных (а), лактонных (б), фенольных (в) групп.

Таблица 3. Характеристики поверхностных групп углей "А_г" (нумерация опытов аналогична табл. 1, обозначения групп см. табл. 2)

№	Кислые ПФГ, мг-экв/г						Основные ПФГ, ммоль/г			
	а	lg K	б	lg K	в	lg K	I тип	lg K	II тип	lg K
1	0.000	—	0.000	—	0.230	9.10	0.240	6.60	0.304	9.00
3	0.000	—	0.000	—	0.220	9.10	0.000	—	0.420	8.50
7	0.140	7.50	0.080	8.20	0.260	9.10	0.000	—	0.000	—

кислые группы. Как в щелочном, так и в кислом растворе на угле при катодной поляризации образуются поверхностные группы основного характера, имеющие величины pK , равные 8.5 - 9.0 и 10.9 - 11.2. Из литературы известно о существовании двух типов основных поверхностных оксидов со значениями констант диссоциации 6.6 и 11.39 [5, 6]. Величина 11.39 близка к значению $lg K$ основных оксидов, полученных катодной поляризацией на углях "А".

Анодная поляризация угля "А" приводит к окислению карбоксильных групп с $pK = 5.8$ и наработке карбоксильных групп с $pK = 7.65 - 7.7$ (табл. 2). При этом как в щелочных, так и в кислых растворах количества групп кислотного характера на поверхности угля уменьшается по сравнению с исходным углем. По-видимому, это связано с тем, что на поверхности угля при анодной поляризации протекают два процесса: наработка кислых оксидов и окисление оксидов с образованием CO или CO_2 . Как видно из табл. 1, суммарное количество кислых оксидов, полученное при окислении угля током 60 мА/г, в щелочных растворах больше, чем c_k , полученных в кислых растворах. Это согласуется с выводами работы [14], что в щелочных растворах анодный процесс протекает преимущественно через выделение кислорода.

Несмотря на сложность интерпретации данных по окислению и восстановлению поверхностных функциональных групп, в связи с тем что принятая классификация является по существу условной, можно предположить (по аналогии с анодным окислением карбоновых кислот [15]) для поверхностных карбоксильных групп возможность окисления через образование ионов карбония. Нарботка лактонных групп в результате анодной поляризации может осуществляться за счет окисления кетонных групп, существование которых на поверхности углей не исключено [15, 16].

При анодной поляризации фенольные группы в той или иной степени (табл. 2) окисляются. По аналогии с [15] можно предположить, что фенольные группы окисляются до хинонных, которые при более глубоком окислении могут дать малеиновую кислоту, углекислый газ и воду.

В табл. 3 представлены результаты исследований поверхностных функциональных групп как на исходном угле "А_г", полученном, как указывалось выше, прогреванием угля "А" в атмосфере аргона при 900°C, так и на подвергнутом катодной и анодной поляризации в растворе с $pH = 10.5$. Из табл. 3 видно, что уголь "А_г" является ионообменником смешанного типа: с одной стороны, после прокаливании на поверхности угля сохраняются фенольные группы, с другой – происходит образование двух типов поверхностных групп основного характера.

Катодная поляризация в растворе с $pH = 10.5$ приводит к уменьшению общего количества основных поверхностных групп в основном за счет исчезновения групп с $lg K = 6.6$. Фенольные группы, имеющиеся на угле "А_г", при поляризации не восстанавливаются. В результате анодной поляризации на поверхности угля "А_г" образуются поверхностные функциональные группы: карбоксильные с $pK = 7.5$ и лактонные.

На рис. 1 представлены оже-спектры исходного образца угля "А" (кривая 1), а также образцов, подвергнутых катодной (кривая 2) и анодной об-

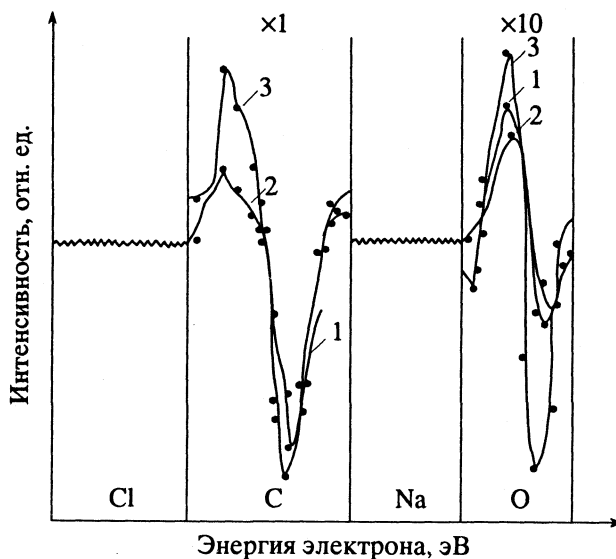


Рис. 1. Оже-спектры, полученные на активированном угле "А": исходном (1), катодно- и аноднополяризованном в щелочном растворе (2 и 3 соответственно).

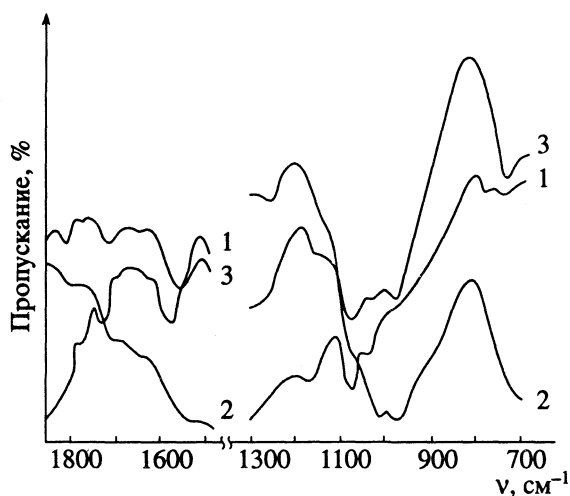


Рис. 2. ИК-спектры катоднополяризованных углей "А" ($i = 60 \text{ мА/г}$): 1 – исходный; 2 – в растворе с $\text{pH} = 10.5$; 3 – в растворе с $\text{pH} = 1.4$.

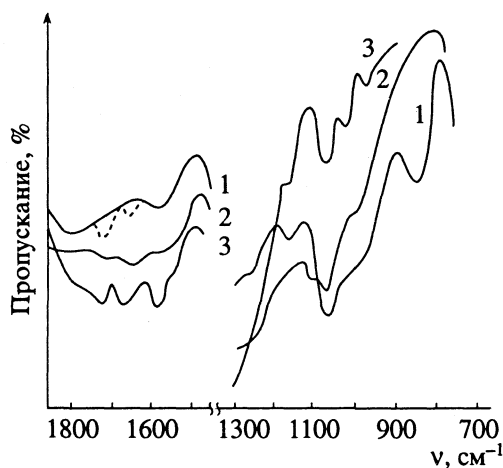


Рис. 3. ИК-спектры углей "А" ($i = 60 \text{ мА/г}$): 1 – исходный; 2 – катодная поляризация в растворе с $\text{pH} = 10.5$; 3 – анодная поляризация в растворе с $\text{pH} = 10.5$.

работке (кривая 3) в щелочном растворе. Как видно из рисунка, в спектрах изученных образцов угля фиксируются только пики углерода и кислорода. Это свидетельствует о том, что в процессе электрохимической обработки основные ионы электролита (Cl^- и Na^+) не образуют прочной связи с поверхностью угля. Следует отметить, что представленные результаты можно рассматривать только как качественные, поскольку вследствие неравномерности поляризации как по высоте катализатора, так и в глубине гранул, интенсивности сигнала углерода и кислорода меняются в различных точках исследуемых образцов.

На рис. 2 представлены ИК-спектры исходного угля "А" и угля, подвергнутого катодной поляризации. В спектре исходного угля видны очень слабые полосы при 1775 и 1170 см^{-1} , а также по-

лосы при 1720, 1575, 1070, 1030, 775 см^{-1} . Несмотря на различия в интерпретации отнесения полос отдельными авторами, почти все они считают [2, 11, 17], что полоса поглощения 1720 см^{-1} может быть отнесена к колебаниям карбонильной группы ненасыщенных n -лактонов, полосу 1770 см^{-1} относят к карбонилам карбоксильных групп. В большинстве случаев достаточно широкую полосу поглощения при 1600 - 1570 см^{-1} приписывают колебаниям связи $\text{C}=\text{C}$ ароматического кольца [8, 18]. Полосы 1170, 1070, 1030 см^{-1} отнесены нами, так же как в [18], к валентным колебаниям связи $\text{C}-\text{O}$, которая может быть в фенолах, ароматических эфирах и т.д.

Как отмечалось выше, катодная поляризация в кислых и щелочных растворах приводит к полному исчезновению карбоксильных и лактонных групп. Сохранение на ИК-спектрах углей, поляризованных в растворах с $\text{pH} = 10.5$ и 1.4, слабых полос поглощения при 1720 см^{-1} связано, по-видимому, с более высокой чувствительностью метода ИК-спектроскопии по сравнению с титриметрическими методами, что наблюдалось и в [18]. Фенольные группы также претерпевают изменения. На ИК-спектрах образуется широкая, плохо разрешенная полоса в области 1100 - 900 см^{-1} (рис. 2, кривые 2, 3). При поляризации в растворе с $\text{pH} = 1.4$ полосы поглощения аналогичны таковым на исходном угле, а интенсивность некоторых полос увеличивается (рис. 2, кривая 3).

Таким образом, прослеживается явная зависимость активности тех или иных колебательных мод поверхностных групп от состава и концентрации раствора, в котором велась поляризация. Это, по нашему мнению, связано не только с изменением числа функциональных групп в процессе поляризации, но и с переходом их в иное состояние (отличающееся от исходного характером координации), которое обеспечивает перераспределение интенсивности различных ИК-полос за счет соответствующих изменений электрооптических характеристик колебательных мод.

На ИК-спектре исходного угля "А" в области 1800 - 1500 см^{-1} наблюдается только полоса поглощения 1580 см^{-1} , присутствующая на всех исследуемых углях (рис. 3, кривая 1). Вместе с тем, даже незначительная выдержка угля "А" на воздухе приводит к появлению полос при 1720 и 1660 см^{-1} , что связано с адсорбцией этим углем влаги из воздуха (рис. 3, кривая 1). В области частот поглощения 1300 - 750 см^{-1} на исходном угле "А" наблюдаются полосы при 1175 и 1070 см^{-1} , соответствующие колебаниям связи $\text{C}-\text{O}$, что может быть связано с сохранением на поверхности фенольных групп. В спектре появляется полоса 850 см^{-1} , наблюдавшаяся другими авторами [18] на обезгаженной поверхности.

Инфракрасный спектр катоднополяризованного угля "А" (рис. 3, кривая 2) в области 1800 - 1500 см^{-1} аналогичен спектру исходного уг-

ля. В области частот поглощения $1300 - 750 \text{ см}^{-1}$ исчезают полосы при 1175 и 850 см^{-1} , а полоса поглощения 1070 см^{-1} уширяется и уменьшается по интенсивности.

На ИК-спектрах аноднополяризованного угля "А₁" (рис. 3, кривая 3) появляется полоса при 1720 см^{-1} , что связано с образованием лактонных групп. Полосы поглощения в области $1300 - 750 \text{ см}^{-1}$ проявляются более отчетливо и по своему характеру близки к таковым на исходном угле "А", но отличаются интенсивностью, кроме того, на аноднополяризованном угле "А₁" появляется полоса при 975 см^{-1} , связанная с колебаниями связи Me—O.

Таким образом, проведенные исследования показали, что поляризация может существенно влиять на поверхностные функциональные группы. Это создает возможность целенаправленного изменения количества и состава поверхностных оксидов, участвующих в адсорбции различных ионов.

Исследованию адсорбционных свойств поляризованных активированных углей будет посвящен ряд сообщений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Boehm H.P. // Adv. in Catal. and Relat. Subj. 1966. V. 16. P. 179.
2. Kozlowski C., Sherwood P.M.A. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1985. V. 81. P. 2745.
3. Kinoshita K. Carbon. Electrochemical and Physicochemical Properties. N.Y.; Chichester; Brisbon; Toronto; Singapore: Wiley-Interscience Publ, 1985.
4. Lowde D.R., Willianis J.O., Attwood P.A. et al. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1979. V. 75. P. 2312.
5. Boehm H.P., Voll M. // Carbon. 1970. V. 8. N. 2. P. 227.
6. Voll M., Boehm H.P. // Ibid. 1970. V. 8. N. 6. P. 741.
7. Sunderberg K.M., Atanasoska L., Atanasoski R., Smyrl W.H. // J. Electroanal. Chem. 1987. V. 220. P. 161.
8. Тарковская И.А. Окисленный уголь. Киев: Наук. думка, 1981. С. 200.
9. Бровер Г.Ю., Гольдин Л.М., Школьников Е.Н. и др. // Электрохимия. 1989. Т. 25. № 4. С. 565.
10. Кирич И.С., Веселев В.К., Иванченко А.В. // Радиохимия. 1975. Т. 17. № 4. С. 482.
11. Стражеско Д.Н., Тарковская И.А. // Получение структуры и свойства сорбентов. Л.: Госхимиздат, 1959. С. 61 - 71.
12. Миронов А.Н., Таушиников В.П. // Адсорбция и адсорбенты. 1974. № 2. С. 32.
13. Papirer E., Guyon // Carbon. 1978. V. 16. N. 2. P. 126.
14. Нго Дай Вьет, Кокоулина Д.В., Кришталин Л.И. // Электрохимия. 1972. Т. 8. № 3. С. 384.
15. Электрохимия органических соединений. М.: Мир, 1976. С. 855.
16. Тарасевич М.Р. Электрохимия углеродных материалов. М.: Наука, 1984. С. 251.
17. Garten V.A., Weiss D.E. // Austral. J. Chem. 1957. V. 10. N. 2. P. 295.
18. Zawadzki J. // Chem. and Phys. of Carbon. 1989. V. 21. N. 4. P. 148.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183:546.26:541.135

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛЯРИЗОВАННЫХ УГЛЕЙ II. АДСОРБЦИЯ ИОНОВ Sr^{2+} и Ca^{2+} НА ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ПОЛЯРИЗОВАННЫХ УГЛЯХ

© 1993 г. А. Н. Абакаров*, Д. А. Свешникова*, А. В. Дрибинский**, М. М. Гафуров*

*Российская академия наук***Дагестанский научный центр, Институт проблем геотермии, Махачкала****Институт электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва*

Поступила в редакцию 27.07.92 г.

Исследовано влияние предварительной поляризации активированного угля КМ-2 на его адсорбционные свойства. Показано, что предварительная поляризация влияет на величину адсорбции и прочность связи ионов Sr^{2+} и Ca^{2+} с поверхностью угля. Установлено, что на катоднополяризованных углях в процессе адсорбции участвуют образовавшиеся при поляризации группы основного характера, на неполяризованных и аноднополяризованных сорбентах в адсорбции участвуют карбоксильные группы.

Вопросы адсорбции электролитов на углеродных материалах посвящен ряд обзоров [1, 2]. В случае окисленных углей вследствие присутствия на их поверхности кислотных групп возможно замещение ионов водорода этих групп катионами металлов. Кроме того, наличие на таких углях координационно-ненасыщенных атомов кислорода, легкость перемещения электронов по цепи сопряжения связей создают предпосылки к тому, что при взаимодействии углей с отдельными катионами металлов будет происходить и образование более или менее прочных поверхностных комплексов, в которых функциональные группы углей выступают в качестве лигандов. В общем, процесс сорбции ионов окисленными углями отличается большой сложностью и может быть понят при учете различных сторон этого явления. Прочность связи различных катионов с поверхностью, на которую существенно влияет рН раствора [1], характеризуется большой неоднородностью [2].

Исследования адсорбции ионов на поляризованных углеродных материалах немногочисленны [3 - 5] и зачастую выполнены в различных условиях, так что сопоставление результатов затруднено. Ряд важных вопросов относительно механизма адсорбции катионов на поляризованных углеродных материалах остается до настоящего времени или неосвещенным в литературе, или носит весьма противоречивый характер.

Была предпринята попытка [6] проанализировать влияние заряда и химии поверхности углеродного сорбента на сорбцию ионов Ca^{2+} из водносолевого раствора. Обнаружено, что сорбция

Ca^{2+} на предварительно катоднополяризованном угле значительно превышает его полную обменную емкость без поляризации, что объяснялось увеличением рН приэлектродного слоя при поляризации по сравнению с рН в объеме, вследствие чего на поверхности образца происходит смещение равновесия



вправо. В результате этого происходит сверхэквивалентная сорбция ионов $\text{Ca}(\text{OH})^+$ и осаждение $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в порах адсорбента. Вместе с тем не исследовано, что происходит с самими функциональными группами при поляризации. Указывается лишь на то, что увеличение рН при катодной поляризации приводит к более полной диссоциации поверхностных функциональных групп.

Нами было обнаружено [7], что катодная поляризация приводит к частичному восстановлению функциональных групп кислотного характера и образованию двух типов основных поверхностных групп. Происходят изменения с поверхностными группами и при анодной поляризации. В связи с этим представляет интерес выяснение роли групп, образовавшихся в результате поляризации, в процессе адсорбции различных ионов.

Цель данной работы – исследование адсорбции ионов Sr^{2+} и Ca^{2+} на предварительно поляризованных углях КМ-2. Адсорбцию проводили в статических условиях в течение 5 ч [8]. Адсорбцию катионов Sr^{2+} и Ca^{2+} оценивали по убыли их в растворе. Анализ содержания этих ионов до и после

адсорбции проводили методом атомно-адсорбционной спектрофотометрии. Методика предварительной поляризации активированных углей, определения количества функциональных групп и снятия ИК-спектров описана в [7].

Прочность связи катионов металлов с поверхностью угля определяли путем многократной промывки образца дистиллированной водой.

Результаты изучения адсорбции ионов Sr^{2+} и Ca^{2+} (прочносвязанных) на углях "А" и "А₁", предварительно поляризованных в растворах с различными рН, представлены в табл. 1. Из табл. 1 видно, что на неполяризованном угле "А" количество и прочность связи ионов Ca^{2+} с поверхностью угля выше, чем ионов Sr^{2+} . В результате поляризации угля "А" величина адсорбции ионов

стронция или возрастает, или остается неизменной, увеличивается также и количество прочносвязанных ионов Sr^{2+} . В случае ионов Ca^{2+} поляризация приводит в основном к уменьшению количества и прочности связи ионов с поверхностью.

В табл. 2 сопоставлены концентрации поверхностных функциональных групп кислотного характера, обнаруженных на поверхности угля "А" после электрохимической обработки и после выдержки угля в фоновом растворе с рН = 10.5 и растворах, содержащих ионы стронция и кальция, в течение 5 ч. Из табл. 2 видно, что количество карбоксильных групп (если они имеются на поверхности после электрохимической обработки) уменьшается. Это свидетельствует о взаимодей-

Таблица 1. Адсорбция ионов Me^{2+} ($c_{\text{Me}^{2+}} = 2 \times 10^{-2}$, моль/л) на предварительно поляризованных углях

№	$\Gamma_{\text{Sr}^{2+}}$, мг-экв/г		$\Delta(\text{Sr}^{2+})$, %		$\Gamma_{\text{Ca}^{2+}}$, мг-экв/г		$\Delta(\text{Ca}^{2+})$, %	
	"А"	"А ₁ "	"А"	"А ₁ "	"А"	"А ₁ "	"А"	"А ₁ "
1	0.111	0.000	45	0.000	0.447	0.000	76	0
2	0.323	—	85	—	0.115	—	54	—
3	0.375	0.338	94	93	0.324	0.106	77	39
4	0.110	—	84	—	0.288	—	62	—
5	0.274	0.412	89	100	0.450	0.000	90	0
6	0.224	—	92	—	0.093	—	32	—
7	0.220	—	78	—	0.115	—	40	—
8	0.131	—	96	—	0.200	—	57	—
9	0.187	—	100	—	0.300	—	70	—

Примечание. Условия поляризации: рН = 10.5 для образцов 1 - 5 и рН = 1.4 для образцов 6 - 9 при значениях $i = 13.0$ мА/г для образцов 2, 4, 6, 8 и $i = 60.0$ мА/г для образцов 3, 5, 7, 9. Образец 1 - исходный, поляризация отсутствует. Символом Δ обозначен % прочносвязанного количества ионов Me^{2+} от общей сорбции. Время адсорбции 5 ч.

Таблица 2. Характеристика кислых поверхностных групп (мг-экв/г) углей "А" (нумерация образцов аналогична табл. 1)

№	I		II		III		IV	
	а	(б + в)	а	(б + в)	а	(б + в)	а	(б + в)
1	0.450	0.330	0.100	0.330	0.050	0.280	0.040	0.280
2	0.000	0.270	0.000	0.280	0.000	0.280	0.000	0.280
3	0.000	0.160	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
4	0.330	0.270	0.135	0.260	0.000	0.280	0.200	0.280
5	0.420	0.260	0.000	0.280	0.000	0.300	0.000	0.280
6	0.120	0.280	0.000	0.280	0.000	0.260	0.000	0.260
7	0.000	0.200	0.000	0.220	0.000	0.210	0.000	0.210
8	0.360	0.250	0.100	0.240	0.130	0.250	0.100	0.250
9	0.400	0.250	0.000	0.250	0.180	0.260	0.080	0.240

Примечание. I - после электрохимической обработки, II - после выдержки в фоновом растворе, III и IV - после адсорбции в растворах стронция и кальция (10^{-2} моль/л); а - карбоксильные, б - лактонные, в - фенольные группы.

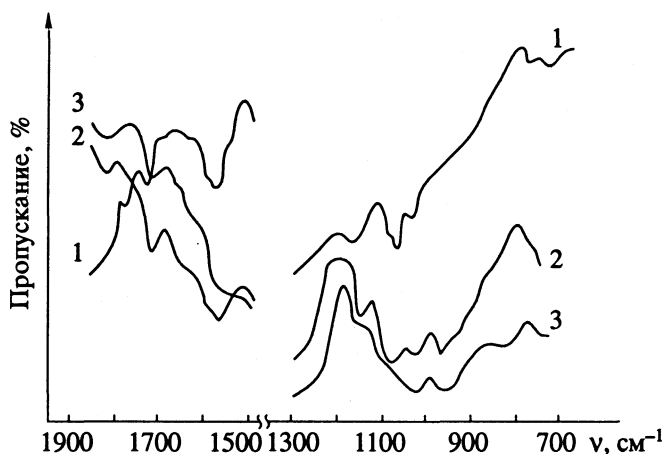


Рис. 1. ИК-спектры углей "А" с адсорбированными ионами: 1 – исходный; 2 – Sr^{2+} ; 3 – Ca^{2+} .

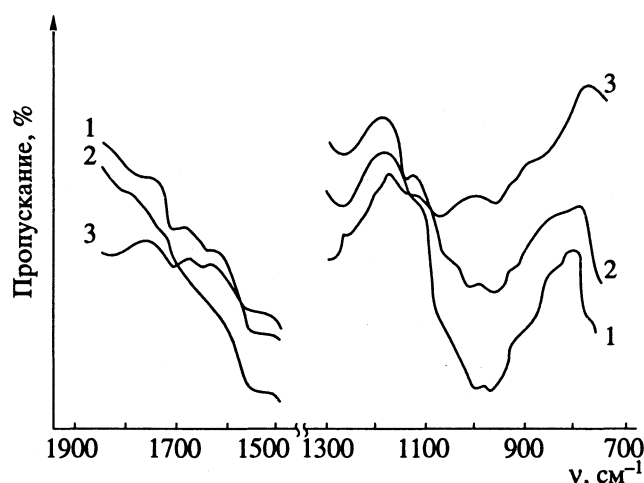


Рис. 2. ИК-спектры катоднополяризованных (в буфере $\text{pH} = 10.5$, $i = 60$ мА/г) углей "А" с адсорбированными на них ионами Me^{2+} : 1 – поляризация в буфере; 2 – Sr^{2+} ; 3 – Ca^{2+} .

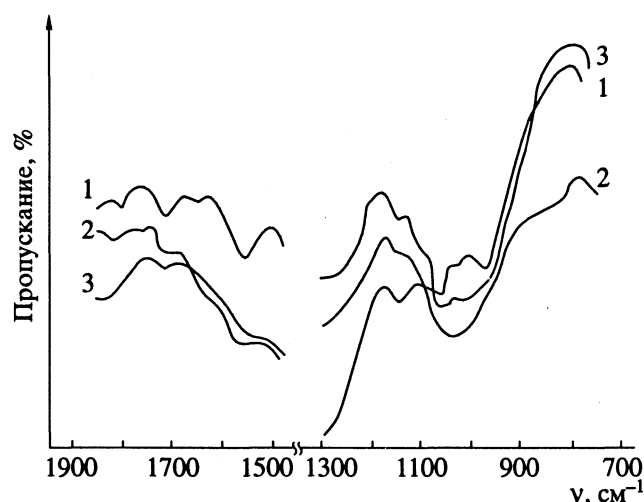


Рис. 3. ИК-спектры катоднополяризованных (в буфере $\text{pH} = 1.4$, $i = 60$ мА/г) углей "А" с адсорбированными на них ионами Me^{2+} : 1 – поляризация в буфере; 2 – Ca^{2+} ; 3 – Sr^{2+} .

ствии их как с ионами фонового раствора, так и с ионами стронция и кальция. Суммарное количество лактонных и фенольных групп во всех случаях составляет 0.2 - 0.3 мг-экв/г и не изменяется в процессе адсорбции ионов.

Результаты исследования адсорбционных свойств угля, прогретого при 950°C в атмосфере аргона ("А_г"), показывают, что на исходном угле ионы Sr^{2+} и Ca^{2+} первоначально адсорбировались в количестве 0.075 и 0.1 мк-экв/г соответственно, но после трехкратной промывки бидистиллатом полностью удалялись, что может свидетельствовать о чисто физическом характере сорбции. Это обусловлено, по-видимому, отсутствием на поверхности угля "А_г" карбоксильных и лактонных групп [7], а фенольные группы, как было показано, в адсорбции этих ионов участия не принимают. Основные группы, образовавшиеся на угле "А_г" в процессе его приготовления, обладают анионообменными свойствами [1] и также не участвуют в адсорбции катионов.

В то же время, основные группы, образовавшиеся после катодной поляризации, участвуют в хемосорбции ионов Sr^{2+} и Ca^{2+} (табл. 1). По-видимому, эти основные группы качественно отличаются от основных групп, которые формируются обычным путем [1].

На аноднополяризованном угле "А_г" ионы Sr^{2+} адсорбируются прочно, а адсорбция ионов Ca^{2+} носит физический характер (адсорбированный первоначально 0.175 мг-экв/г ионов Ca^{2+} , полностью удаляется промывкой в бидистилляте), хотя на поверхности аноднополяризованного угля имеются карбоксильные и лактонные группы, могущие принимать участие и в ионном обмене, и в комплексообразовании с данными ионами, что и происходит в случае адсорбции ионов Sr^{2+} .

На рис. 1 - 3 представлены ИК-спектры углей, подвергнутых различной электрохимической обработке с последующей адсорбцией на них ионов Sr^{2+} и Ca^{2+} . Из рис. 1 видно, что адсорбция Sr^{2+} и Ca^{2+} на исходном активированном угле приводит к исчезновению полосы поглощения при 1780 см^{-1} , обусловленной валентными колебаниями связи $\text{C}=\text{O}$ в карбоксильных группах; полосы при 1720 см^{-1} остаются практически неизменными. Полоса поглощения 1575 см^{-1} уширяется и смещается в сторону меньших частот. Это связано с наложением собственной полосы 1575 см^{-1} на полосу, соответствующую антисимметричным колебаниям карбоксилат-иона. Полученные результаты свидетельствуют об участии в процессе адсорбции ионов Sr^{2+} и Ca^{2+} карбоксильных поверхностных групп. Это подтверждается также данными титриметрического анализа, показывающими исчезновение карбоксильных групп при неизменности лактонных и фенольных.

Полосы в области частот 1300 - 1100 см^{-1} авторы [1] относят к валентным колебаниям связи С—О в карбоксилах и к деформационным колебаниям связи О—Н в тех же группах [9]. Поэтому смещение полосы 1170 см^{-1} в присутствии ионов Sr^{2+} и Ca^{2+} до 1150 см^{-1} и в случае адсорбции ионов Ca^{2+} уменьшение интенсивности этой полосы также может означать участие в процессе адсорбции карбоксильных групп. Неясно исчезновение полосы 1070 см^{-1} в присутствии адсорбированного Ca^{2+} и сохранение этой полосы, но меньшей интенсивности, в присутствии ионов Sr^{2+} . Принадлежность этой полосы к фенольным группам не объясняет этого явления, так как по данным титриметрического анализа фенольные группы полностью сохраняются. По-видимому, это связано со сложным характером поверхности угля, наличием на них разнообразных поверхностных групп, которые могут оказывать друг на друга взаимное влияние. Вероятно, ионы Ca^{2+} , адсорбированные на карбоксильных группах, в большей степени влияют на способность этих групп изменять состояние соседних с ними групп, что проявляется в перераспределении интенсивностей ИК-полос при 1070 и 1030 см^{-1} в пользу последней.

В обоих случаях (адсорбция ионов Sr^{2+} и Ca^{2+}) на ИК-спектрах наблюдается появление полосы 960 - 970 см^{-1} . По аналогии с [10] можно предположить, что она связана с колебаниями связей, образующихся между поверхностными группами и ионами металла (Me—O).

ИК-спектры углей предварительно катодно-поляризованных в растворе с $\text{pH} = 10.5$, последующей адсорбцией на них Sr^{2+} и Ca^{2+} почти полностью идентичны ИК-спектру угля, катодно-поляризованного в растворе с $\text{pH} = 10.5$ (рис. 2).

В случае предварительной катодной поляризации в растворе с $\text{pH} = 1.4$ в области 1850 - 1500 см^{-1} спектры с адсорбированными ионами Sr^{2+} и Ca^{2+} идентичны таковым без адсорбированных ионов Sr^{2+} и Ca^{2+} . В области 1100 - 1000 см^{-1} , как и в случае адсорбции ионов Ca^{2+} на неполяризованных сорбентах, наблюдается перераспределение полос 1070 и 1030 см^{-1} с образованием одной неразрешенной полосы (рис. 3).

Таким образом, анализ участия поверхностных функциональных групп в адсорбции ионов Sr^{2+} и Ca^{2+} на неполяризованном и аноднополяризованном угле "А" показывает (табл. 2), что фенольные группы не принимают участия в адсорбции этих ионов. Очевидным является участие карбоксильных групп. При катодной поляризации образующиеся основные группы также способны сорбировать катионы Sr^{2+} и Ca^{2+} , однако закономерности сорбции катионов Sr^{2+} и Ca^{2+} на основных группах различны.

Характерной особенностью сорбции ионов Ca^{2+} на неполяризованном и аноднополяризован-

ном угле "А" является то, что количество адсорбированных ионов кальция $\Gamma_{\text{Ca}^{2+}}$ равно количеству убывших карбоксильных групп. Если предположить, что катионы буфера (K, Na) в данном случае не принимают участия в ионном обмене [7], то соответствие величины $\Gamma_{\text{Ca}^{2+}}$ количеству убывших карбоксильных групп свидетельствует о том, что ионы кальция адсорбируются в форме Ca^{2+} . Для выяснения участия катионов раствора в ионном обмене адсорбцию ионов Sr^{2+} и Ca^{2+} проводили из растворов их солей с $\text{pH} = 10.5$ ($\text{MeCl} + \text{Me}(\text{OH})_2$). Исследования показали, что на угле "А" количество убывших карбоксильных групп и в этом случае равно количеству адсорбированных ионов Ca^{2+} , что свидетельствует в пользу высказанного предположения.

В случае ионов Sr^{2+} картина гораздо сложнее: на угле "А" величина $\Gamma_{\text{Sr}^{2+}}$ меньше количества убывших карбоксильных групп. На основании этих данных трудно судить о форме, в которой адсорбируются ионы Sr^{2+} .

В отличие от [6], нами обнаружено снижение величины адсорбции ионов Ca^{2+} на предварительно катоднополяризованных углях. В [6] вывод о сверхэквивалентной адсорбции ионов кальция в виде $\text{Ca}(\text{OH})^+$ делался на основании предположения, что кислые поверхностные группы после катодной поляризации полностью сохраняются, а увеличение pH раствора в результате поляризации приводит к более полной их диссоциации. Эти выводы получены на сорбенте, не отмытом от раствора, в котором велась поляризация. В порах такого сорбента сохраняется раствор с высоким значением pH , который и может обуславливать наблюдаемую в [6] сверхэквивалентную сорбцию $\text{Ca}(\text{OH})^+$. В нашем случае проводилась тщательная промывка сорбента после катодной поляризации и контролировались количество и состав поверхностных групп на нем. Наблюдаемое нами увеличение значения $\Gamma_{\text{Sr}^{2+}}$ на предварительно катоднополяризованном угле, по сравнению с неполяризованным, может быть следствием участия в этом процессе образующихся основных поверхностных групп, имеющих большое сродство к ионам Sr^{2+} .

Таким образом, результаты исследования влияния предварительной поляризации на величины адсорбции ионов Sr^{2+} и Ca^{2+} показали, что путем электрохимической обработки углей становится возможным целенаправленное воздействие на их сорбционные свойства с целью придания селективности к определенному виду ионов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Тарковская И.А.* Окисленный уголь. Киев: Наук. думка, 1981. С. 196.
2. *Страженко Д.Н.* Адсорбция и адсорбенты. 1976. № 4. С. 3.
3. *Тарасевич М.Р.* Электрохимия углеродных материалов. М.: Наука, 1984. С. 251.
4. *Загудаева Н.М., Вилинская В.С., Тарасевич М.Р., Штейнберг Г.В.* // Электрохимия. 1981. Т. 17. № 3. С. 467.
5. *Soffer A., Folman M.* // Electroanal. Chem. 1972. V. 38. N. 1. P. 25.
6. *Першко А.А., Земскова Л.А., Хабалов В.В., Глуценко В.Ю.* // Химия и технология воды. 1990. Т. 12. № 6. С. 508.
7. *Свеишникова Д.А., Абакаров А.Н., Дрибинский А.В. и др.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 7.
8. *Абакаров А.Н., Свеишникова Д.А., Тарасевич М.Р., Дрибинский А.Н.* // Тез. докл. II регион. конф. "Химии Северного Кавказа – народному хозяйству". Грозный, 1989. С. 234.
9. *Накамото Л.* Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966. С. 411.
10. *Алешин В.Г., Смехнов А.А., Богатырева Г.П., Крук В.Б.* Химия поверхности алмаза. Киев: Наук. думка, 1990. С. 200.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183:546.26:541.135

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛЯРИЗОВАННЫХ УГЛЕЙ

III. ЭЛЕКТРОСОРБЦИЯ ИОНОВ Sr^{2+} И Ca^{2+}

© 1993 г. А. Н. Абакаров*, Д. А. Свешникова*, А. В. Дрибинский**, М. М. Гафуров*,
Ш. О. Шейхов*, Т. Ю. Кулешова*, П. А. Салтыков*, А. В. Ширков***

Российская академия наук

*Дагестанский научный центр, Институт проблем геотермии, Махачкала

**Институт электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва

*** Институт общей физики, Москва

Поступила в редакцию 27.07.92 г.

Методами потенциометрического титрования, оже-, ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа изучен процесс электросорбции ионов Sr^{2+} и Ca^{2+} на угле КМ-2. Показано, что изменения поверхностных групп в результате катодной поляризации угля в растворах солей исследуемых металлов аналогичны изменениям этих групп при поляризации в фоновом растворе. Установлено, что катодноадсорбированные ионы находятся на поверхности частично в виде карбонатов и гидроокисей, а анодноадсорбированные – в виде хлоратов и карбонатов.

В отличие от работ по сорбции органических веществ на поляризованной углеродной поверхности [1 - 5], исследования, посвященные вопросам адсорбции неорганических ионов непосредственно в процессе поляризации, немногочисленны [6, 7]. Общей тенденцией, отмеченной авторами, является увеличение адсорбции катионов с ростом катодного потенциала и увеличение адсорбции анионов с ростом анодного потенциала. Имеется ряд работ по электросорбции катионов благородных металлов [8, 9] на углеродных волокнах, идущих с разрядом этих ионов.

Цель данной работы – исследование процесса электросорбции катионов Sr^{2+} и Ca^{2+} на угле КМ-2 (уголь “А” и “А₁”).

Поляризацию сорбента проводили в электрохимической ячейке с разделенными анодными и катодными пространствами в растворах солей этих металлов, приготовленных в фоновом растворе с рН = 10.5 - 11.5 [10] (как было показано в [11], в кислых растворах ионы Sr^{2+} и Ca^{2+} не адсорбируются). Исследование кинетики адсорбции этих ионов в статическом режиме на поляризованных сорбентах показало [11], что достижение стационарной величины заполнения поверхности адсорбирующимися ионами зависит как от концентрации раствора, так и от величины тока поляризации. Для небольших токов ($i = 20$ мА/г) при $c_{\text{Me}^{2+}} = 2 \times 10^{-2}$ моль/л стационарная величина

ного процесса величина адсорбции ионов со временем снижается вследствие подкисления раствора. Исходя из вышесказанного, все данные по адсорбции катионов в статическом режиме приведены за время 1 ч. Адсорбция ионов Sr^{2+} и Ca^{2+} , как и в сообщении [12], оценивалась по убыли этих ионов из раствора. Рентгеноструктурное

Таблица 1. Электросорбция (мг-экв/г) ионов Sr^{2+} и Ca^{2+} ($c_{\text{Me}^{2+}} = 2 \times 10^{-2}$ моль/л) на углях “А”

Образец	$\Gamma'_{\text{Me}^{2+}}$	$\Delta'(\text{Me}^{2+}), \%$	$\Gamma''_{\text{Me}^{2+}}$	$\Delta''(\text{Me}^{2+}), \%$
Sr^{2+}				
1	0.230	96	0.274	86
2	0.433	79	0.308	99
3	0.117	74	0.138	69
4	0.166	73	0.195	97
Ca^{2+}				
5	0.256	66	0.130	87
6	0.380	59	0.218	58
7	0.167	52	0.080	80
8	0.320	78	0.121	48

Примечание. Условия поляризации: катодная – для образцов 1, 2, 5, 6; анодная – для образцов 3, 4, 7, 8 при $i = 13.3$ (1, 3, 5, 7) и 60.0 мА/г (2, 4, 6, 8). Величины $\Gamma'_{\text{Me}^{2+}}$ и $\Gamma''_{\text{Me}^{2+}}$ относятся к исходной и предварительно поляризованной в буферном растворе (рН = 10.5, $\tau = 1$ ч) поверхности соответственно. Символом Δ обозначен % прочно связанного количества ионов Me^{2+} от общей сорбции.

адсорбции достигается за время 5 - 6 ч. При высоких токах поляризации ($i = 40$ мА/г) для катодного процесса стационарная величина адсорбции достигается за меньшее время ($\tau = 2$ ч), а для анод-

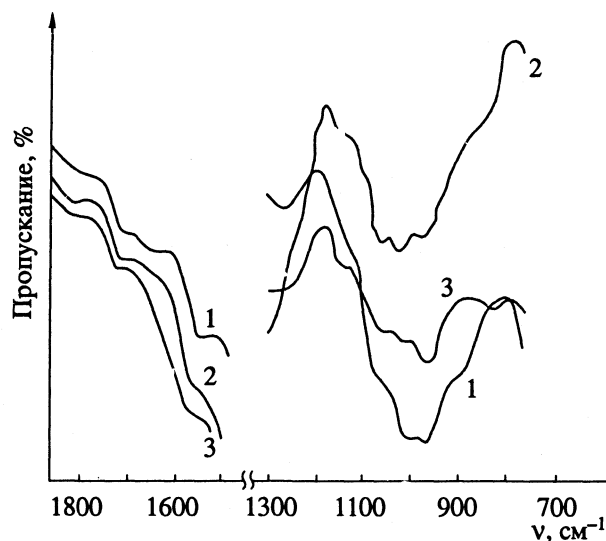


Рис. 1. ИК-спектры углей, катоднополяризованных в растворах солей Me^{2+} , $pH = 10.5$: 1 – в буфере; 2 – Sr^{2+} ; 3 – Ca^{2+} .

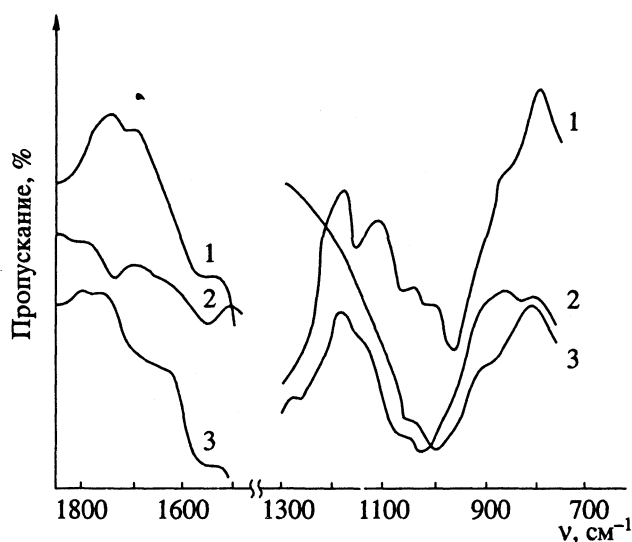


Рис. 2. ИК-спектры углей, аноднополяризованных в растворах солей Me^{2+} , $pH = 10.5$: 1 – в буфере; 2 – Sr^{2+} ; 3 – Ca^{2+} .

изучение угля проводилось на рентгеновском дифрактометре “Дрон 2.0” на излучении CuK_{α} . Методика снятия ИК- и оже-спектров была аналогична приведенной в сообщениях [10, 12].

В табл. 1 представлены результаты исследования электросорбции ионов Sr^{2+} и Ca^{2+} ; для сравнения приведены также данные по адсорбции этих ионов на предварительно катодно- и аноднополяризованных в растворе с $pH = 10.5$ углях, время адсорбции составляло также 1 ч.

Из табл. 1 видно, что величина адсорбции ионов Sr^{2+} в процессе поляризации и величина адсорбции этих ионов на предварительно поляризованных в фоновых растворах углях при $\tau_{адс} = 1$ ч

приблизительно одинаковы. Величина электросорбции ионов Ca^{2+} несколько выше, чем величина сорбции на предварительно поляризованном угле.

Анализ поверхностных функциональных групп в процессе электросорбции ионов Sr^{2+} и Ca^{2+} показал, что в случае катодной поляризации количество поверхностных групп соответствует таковому при поляризации в фоновом растворе. В случае анодной поляризации количество карбоксильных и лактонных групп после электросорбции может отличаться от количества этих групп, определенных после поляризации в фоновом растворе. Количество фенольных групп в обоих случаях совпадает.

На рис. 1, 2 представлены ИК-спектры, снятые на углях после процесса электросорбции ионов Sr^{2+} и Ca^{2+} . Из рис. 1 видно, что при катодной поляризации спектры, снятые на углях после поляризации в растворах Sr^{2+} и Ca^{2+} , практически совпадают со спектрами, снятыми после поляризации в растворе фона, только полосы поглощения 1070, 1020 и 960 cm^{-1} выражены на углях с электросорбированными ионами Sr^{2+} и Ca^{2+} отчетливее. Это, очевидно, обусловлено более высоким упорядочением поверхности групп за счет большей поляризующей способности катионов Sr^{2+} и Ca^{2+} .

После анодной поляризации в растворе ионов Sr^{2+} на спектре (рис. 2, кривая 2) видна полоса поглощения при 1730 cm^{-1} , соответствующая колебаниям карбонильной группы лактонов, что согласуется с данными титриметрического анализа. В соответствии с результатами титриметрического анализа, после поляризации в фоновом растворе на поверхности практически не остается лактонных групп, на ИК-спектрах этих углей отсутствует полоса поглощения 1730 cm^{-1} . В области 1300 – 730 cm^{-1} на ИК-спектре после электросорбции ионов Sr^{2+} образуется широкая неразрешенная полоса.

Изучение процесса электросорбции исследуемых ионов на угле “А₁” показало, что ионы Sr^{2+} и Ca^{2+} не адсорбируются в процессе анодной поляризации, хотя в обоих случаях происходит наработка поверхностных функциональных групп кислотного характера в таких же количествах, как и в случае анодной поляризации в фоновом растворе.

В случае катодной поляризации непосредственно в растворах солей стронция или кальция эти ионы прочно адсорбируются на поверхности угля “А₁” в количествах 0.18 и 0.28 мг-экв/г для ионов Sr^{2+} и Ca^{2+} соответственно.

Длительная, как катодная так и анодная, поляризация угля в динамических условиях в растворах солей исследуемых ионов позволяет получить величины адсорбции, значительно превосходящие сорбционную емкость неполяризованного сорбента.

На рис. 3 представлены оже-спектры, снятые на таких образцах. Как видно из рисунка, в спектре активированного угля, подвергнутого анодной поляризации, наряду с пиками углерода и кислорода, появляются пики, соответствующие стронцию, хлору и натрию. При катодной поляризации в спектре угля наблюдаются пики только стронция, углерода и кислорода, что указывает на отсутствие внедрения ионов фонового раствора в структуру углерода. Интенсивность пиков стронция в спектре катоднополяризованного образца ниже, чем интенсивность в спектре образца с анодноадсорбированным стронцием. Несмотря на качественный характер приведенных на рис. 3 спектров, вследствие неравномерности распределения катионов стронция и кислорода, полученные данные свидетельствуют о более высокой эффективности процесса анодной электросорбции стронция по сравнению с катодной.

Характерной особенностью таких углей является сохранение кислотных поверхностных групп при анодной поляризации (сумма карбоксильных, лактонных и фенольных групп ~ 0.78 мг-экв/г). По-видимому, в процессе электросорбции происходит либо связывание ионов непосредственно с поверхностью угля с образованием поверхностных комплексов донорно-акцепторного типа, в которых π -электроны угля смещены на вакантные орбитали ионов металла, либо в процессе поляризации происходит постоянная наработка каких-то групп, способных связывать ионы металла в прочные соединения и неопределяемых по используемой методике.

Данные рентгенофазового анализа свидетельствуют о том, что в случае катодной поляризации исследуемые катионы находятся на поверхности в основном в виде карбонатов и гидроокисей. В случае анодной поляризации на дифрактограммах обнаружены пики различных соединений, основными из которых являются хлораты и карбонаты. После обработки этих углей соляной кислотой с катода десорбируется $\sim 20 - 25\%$ адсорбированного количества ионов, а с анода $\sim 10 - 15\%$.

Соединения, обнаруженные методом рентгенофазового анализа, должны полностью удаляться с поверхности соляной кислотой, что и наблюдалось на дифрактограммах углей после их обработки HCl . По-видимому, остальное количество адсорбированных ионов находится в виде прочных комплексных соединений, не удаляющихся с поверхности угля действием HCl и не проявляющихся на дифрактограммах.

Данные по электросорбции ионов щелочноземельных металлов могут быть использованы для дальнейшего развития теории электрокатализа

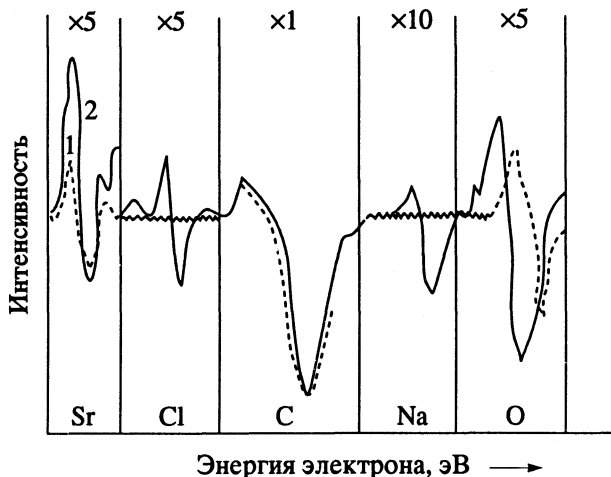


Рис. 3. Оже-спектры углей, катодно- (1) и анодно- (2) поляризованных в растворе солей стронция с $\text{pH} = 10.5$ в динамических условиях.

на углеродных материалах. В практическом отношении полученные результаты могут быть использованы как научные основы электросорбционного метода извлечения из природных и сточных вод ценных компонентов и очистки этих вод.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хабалов В.В., Першко А.А., Горчакова Н.К., Глуценко В.Ю. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. № 2. С. 263.
2. McGuire J., Dwiggin C.F., Fedkiw P.S. // J. Appl. Electrochem. 1985. V. 15. N. 1. P. 53.
3. Ситникова Л.Л., Певницкая М.В. // Химия и технология воды. 1987. Т. 9. № 6. С. 507.
4. Богдановская В.А., Гольдин М.М., Проконова М.М., Тарасевич М.Р. // Электрохимия. 1987. Т. 23. № 7. С. 917.
5. Ситникова Л.Л., Певницкая М.В. // Химия и технология воды. 1989. Т. 11. № 8. С. 706.
6. Тарасевич М.Р. Электрохимия углеродных материалов. М.: Наука, 1984. С. 251.
7. Oren Y., Soffer A. // Electrochim. Acta. 1983. V. 28. N. 11. P. 1649.
8. Варенцов В.К. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1984. № 17. В. 6. С. 106.
9. Варенцов В.К., Жеребилов А.Ф., Малей М.Д. // Там же. 1984. № 17. В. 6. С. 120.
10. Свешникова Д.А., Абакаров А.Н., Дрибинский А.В. и др. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 7.
11. Абакаров А.И., Свешникова Д.А., Тарасевич М.Р., Дрибинский А.В. // Тез. докл. II регион. конф. "Химии Северного Кавказа – народному хозяйству". Грозный, 1989. С. 234.
12. Абакаров А.И., Свешникова Д.А., Дрибинский А.В., Гафуров М.М. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 7.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

ВЗАИМОСВЯЗЬ АДсорбЦИОННЫХ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРКОМПОЗИЦИОННЫХ
МАТЕРИАЛОВ

© 1993 г. Д. Ю. Годовский, В. Я. Сухарев, А. В. Волков, М. А. Москвина

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

Поступила в редакцию 24.07.92 г.

Получены и исследованы пленочные композиции на основе водорастворимого гидрофильного полимера – поливинилового спирта (ПВС), содержащие в своем объеме полупроводниковые микрокристаллы сульфида меди (CuS). Обнаружено, что в интервале концентраций 10 - 22 об. % данные системы претерпевают перколяционный переход с изменением проводимости от 10^{-9} до 10^{-2} Ом⁻¹ см⁻¹. На основании поведения магнетосопротивления пленок при концентрациях перед и непосредственно в области порога протекания наряду с характером зависимостей проводимости в системах от температуры и концентрации в указанной области составов композитов сделан вывод о наличии в этом интервале концентраций наполнителя проводимости прыжкового типа. Аномальный отклик проводимости на присутствие паров воды сенсоров на основе пленок с составами, лежащими в скейлинговой области по концентрациям CuS, интерпретирован в рамках моделей проводимости, разработанных для островковых пленок. Предположено, что преимущественный вклад в изменение проводимости при адсорбции паров воды вносит изменение вероятности межзеренных переходов носителей при изменении диэлектрических свойств полимерной матрицы.

К основным требованиям, предъявленным к газочувствительным слоям, помимо высокой чувствительности их электрических характеристик, относятся селективность отклика, обратимость сигнала и малое время формирования сигнала-отклика. Материалов, характеризующихся одновременным выполнением всех указанных требований, практически не существует. Их разработка – одна из основных задач сенсорного материаловедения. Одним из путей создания таких газочувствительных слоев является разработка композиционных материалов, представляющих собой плохопроводящую матрицу, наполненную микрокристаллами хорошо проводящего наполнителя [1, 2]. При этом матрица должна характеризоваться определенными специфическими свойствами, позволяющими селективно адсорбировать лишь определенные газовые частицы. Выбор оптимального состава такого композита может позволить совместить селективность отклика с большой величиной газочувствительности.

Накопленный к настоящему времени экспериментальный и теоретический материал однозначно свидетельствует о проявлении аномальной чувствительности целого ряда электрофизических характеристик композиционных материалов к различным внешним воздействиям именно в пороговой области их составов (области скейлинга).

В полной мере это относится и к воздействию адсорбции различных компонентов из газовой фазы на электропроводность композитов [1 - 4], причем механизм самого воздействия может

быть существенно различным. Общее во всех указанных случаях – то, что основным в формировании адсорбционного отклика электропроводности в скейлинговой области составов является кооперативный вклад, обусловленный изменением густоты токопроводящей сетки, а не изменение характеристик отдельных локальных структурных элементов [3].

В соответствии с этим принципом на базе полимерных композитов были разработаны термисторные материалы [5], элементы для датчиков давления [1], и наконец химические сенсоры [1, 2]. В указанных работах основной причиной формирования отклика электропроводности на внешнее воздействие (температуру, давление и сорбцию) служило механическое изменение структуры токопроводящих путей или (в терминологии теории протекания) плотности бесконечного кластера (БК) [6]. Происходящее при нагреве композита, представляющего собой комбинацию проводящего наполнителя (графит, проводящая керамика), диспергированного в изолирующей полимерной матрице (полиэтилен, полиуретан, поливиниловый спирт и т.д.), механическое расширение полимера приводит к разрыву токопроводящих путей и резкому росту сопротивления сенсора.

Обратный эффект наблюдается в датчиках давления, что обусловлено возникновением новых контактов между частицами наполнителя при увеличении внешнего давления.

Сорбционный сенсорный эффект такого рода систем связывают с набуханием полимерной мат-

рицы, происходящим при адсорбции паров различных растворителей, что приводит к разрыву путей протекания тока и очень резкому отклику электропроводности композита с составом, близким к пороговому [1, 2]. Отклик электропроводности на такого рода адсорбционные воздействия характеризуется большими временами формирования сигнала (порядка минут и десятков минут), зависящими от толщины адсорбента. Это связывают с диффузионной кинетикой проработки растворителем объема матрицы, лимитирующей формирование сигнала [2].

Однако, как отмечается в работе [2], в ряде систем, в частности на основе матрицы из поливинилового спирта (ПВС), адсорбционный отклик электропроводности при практически отсутствующем набухании матрицы характеризуется временами, значительно меньшими минуты. Это свидетельствует о существовании альтернативного механизма влияния адсорбции на электропроводность систем ПВС/проводящая керамика.

Выяснению возможного механизма изменения электропроводности такого рода систем на основе ПВС, происходящего при адсорбции воды, и посвящена данная работа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования являлись композиции поливинилового спирта (ПВС) с сульфидом меди (CuS), приготовленные *in situ* в полимерной матрице. Для синтеза использовалась смесь полимеров полиакриловой кислоты (ПАК) и поливинилового спирта (ПВС) толщиной от 100 до 10 мкм. Пленки полимера получались поливом 4%-ного водного раствора, содержащего исходные компоненты в различных соотношениях. Мольное отношение числа мономерных звеньев ПАК и ПВС в полученных композициях составляло 0,1, 0,25, 0,5, 0,75 и 1,0. Для получения композиций с большим заполнением CuS применялся многоступенчатый процесс синтеза CuS *in situ*. Формирование частиц CuS в матрице осуществлялось путем последовательной обработки полимерной пленки в насыщенном растворе сульфата меди (в течение суток) и 0,04 М растворе сульфида натрия (в течение нескольких часов). После тщательной промывки в дистиллированной воде образцы сушились в абсолютном этиловом спирте. При формировании фазы CuS в щелочном растворе Na₂S происходит вымывание ПАК из композиций, на что указывают как результаты весового анализа, так и данные ИК-спектроскопии. Таким образом, конечные образцы не содержат ПАК и представляют собой композиции CuS с ПВС. ПАК в исходной композиции играет роль сорбента для ионов Cu²⁺. Содержание CuS в образцах рассчитывалось по данным термогравиметрии.

Размер частиц определялся из данных рентгеноструктурного анализа с использованием формулы Шерера:

$$L = 0.9(\lambda/b)\cos \theta,$$

где L – размер кристаллита, $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ – длина волны рентгеновского излучения, b – ширина рефлекса на половине высоты (в рад по шкале 2θ). Размер кристаллитов CuS в исследуемых композициях оказался равным 80 - 200 Å со значительной дисперсией. Проводился также рентгеновский анализ в малых углах [7]. Как показал анализ, размер частиц наполнителя составляет ~150 - 400 Å; следовательно, либо некоторые частицы имеют поликристаллическую структуру, либо частицы обладают значительной аморфной поверхностной шубой.

Поверхностная электропроводность образцов определялась по четырехточечной схеме. Анизотропия поверхностной проводимости пленок не превышала 10%. Проводимость сквозь слой меньше поверхностной проводимости на ~20%.

На измерительном комплексе "Shlumberger" (Chemical interface) – "Solartron" signal analyser – HP Digital Voltmeter измерялись частотно-фазовые характеристики композиций и по поведению мнимой части импеданса рассчитывалась эквивалентная емкость систем (без вычета контактных емкостей).

Проводилось измерение аррениусовой энергии активации проводимости композиций в интервале температур от 293 до 353 К при различных влажностях в измерительной камере. Магнетосопротивление композитов измерялось при 77 К в постоянных магнитных полях напряженностью от 0,1 до 9 кЭ.

Сам сенсор изготавливался из пленок композита нанесением контактных площадок из проводящего клея на основе графита или серебра и последующим приклеиванием контактов из никеля или серебра. Измерения реакции датчика на влажность проводились на газосмесительном стенде "Поток", ОКБА, "Химавтоматика" в интервале относительных влажностей от 15 до 90%. Влажность контролировалась гигрометром "Волна" (погрешность измерения 0,5%). Сопротивления и токи измерялись тераомметром Е6-13А.

Ионная компонента проводимости отделялась от электронной при помощи частотно-фазовых характеристик систем и анализа кривых разрядки ячеек на основе композитов данного рода. Было обнаружено, что ионная компонента пренебрежимо мала вплоть до влажностей ~87 - 90%, когда в проводимость включаются растворимые ионы, присутствующие в матрице, а также протоны.

В работе [7] авторами был проведен анализ электрофизических характеристик композитов данного типа, синтезированных различными способами и имеющими различные размеры частиц CuS, который показал отличия как в перколяци-

онном поведении, так и в величине адсорбционного отклика для композиций с различными размерами частиц CuS.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Все исследованные в работе композиты представляют собой типичные примеры неупорядоченных систем. Наличие в композитах плохо проводящей матрицы и хорошо проводящего наполнителя ответственно за существование ярко выраженного перколяционного перехода (рис. 1), свидетельствующего о том, что при концентрациях CuS, больших пороговой концентрации x_c , в системе возникает "бесконечный кластер" (БК), составленный из микрористаллов хорошо проводящего компонента (CuS).

Указанный структурный переход сопровождается сменой механизма электропроводности, что достаточно отчетливо видно на зависимости энергии активации проводимости от состава композита (рис. 2): резкое уменьшение энергии актива-

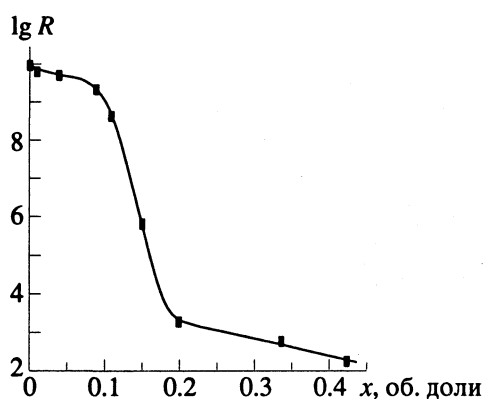


Рис. 1. Зависимость сопротивления полимерных композиций от содержания CuS при 73%-ной влажности.

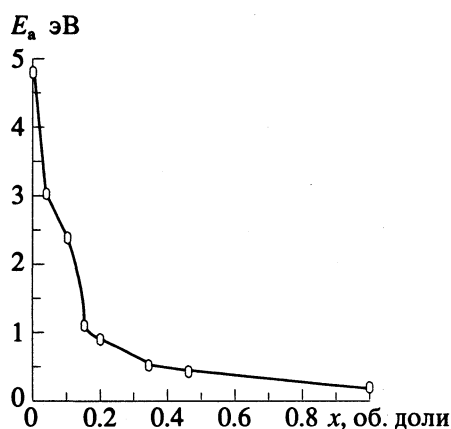


Рис. 2. Зависимость энергии активации проводимости полимерных композиций от содержания CuS при 73%-ной влажности.

ции, наблюдаемое при увеличении допороговой концентрации CuS, сменяется практически постоянным значением при возникновении БК CuS.

О существовании разных механизмов электропроводности при концентрациях CuS, лежащих по разные стороны от пороговой, свидетельствуют и зависимости магнетосопротивления композитов от напряженности магнитного поля (рис. 3), а также различный вид ВАХ композитов, снятых для различных составов композита (рис. 4).

На основании полученных результатов можно заключить, что в области $x > x_c$ (где x – объемная доля CuS) главный вклад в процесс токопереноса вносит проводимость по БК CuS, представляющему собой совокупность поликристаллитов, образующих цепочки, пронизывающие весь объем материала.

Наличие достаточно постоянной (слабо меняющейся с изменением состава) энергии активации проводимости (рис. 2), квадратичная зависимость величины магнетосопротивления от напряженности магнитного поля $\sigma_m \sim H^2$ (рис. 3), положительная величина термо-ЭДС (рис. 5) – все это свидетельствует о том, что в указанной области концентраций CuS проводимость композитов осуществляется движением по CuS зонным носителям p -типа (дырок) [8]. Наличие энергии активации ~ 1 эВ, а также спрямляемость ВАХ образцов в координатах $\ln(I/I_0) - E^{1/2}$ может свидетельствовать о существовании в системе межкристаллитных энергетических барьеров, лимитирующих токоперенос [9]. Возможный разброс высот энергетических барьеров может быть ответствен за некоторые особенности токопереноса по БК и в частности может объяснить слабую зависимость энергии активации от состава композитов (рис. 2) и в этой послепороговой области [10].

Более сложная ситуация имеет место в области составов, характеризующихся содержанием CuS, меньшим порогового. Экспериментальные данные как по энергии активации проводимости, так и по зависимости магнетосопротивления от напряженности магнитного поля приводят к выводу о том, что в указанной области составов композита существуют разные механизмы проводимости, обеспечивающие основной вклад при разных концентрациях CuS. Наиболее отчетливо это проявляется на виде зависимости R_H/R_0 от H (рис. 3а). Как следует из рис. 3, в области малых концентраций CuS ($x < 0.1$) магнетосопротивление отрицательно, что характерно для целого ряда аморфных полупроводников и в некоторых случаях для легированных кристаллических полупроводников, характеризующихся прыжковым типом проводимости [11].

Более того, полученные экспериментальные данные достаточно хорошо укладываются на зависимость $\Delta R/R_0 \sim H^n$ с величиной $n = 1/2$, харак-

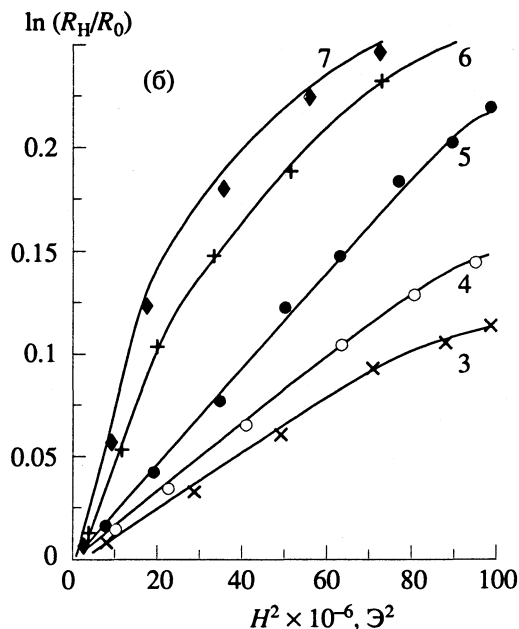
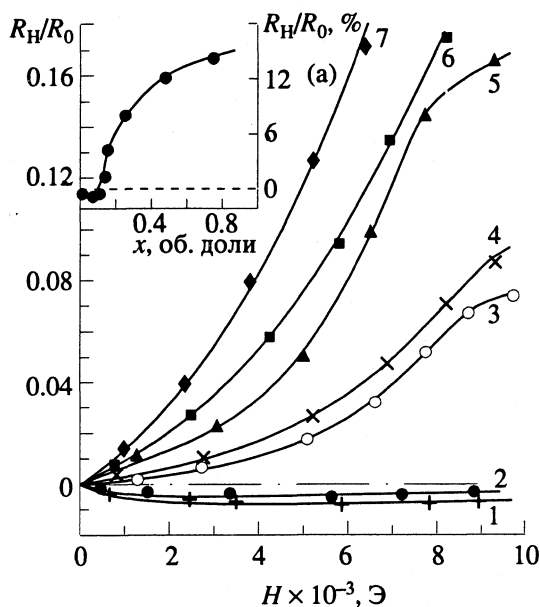


Рис. 3. Зависимости магнетосопротивления композиций от напряженности магнитного поля (а) и $\ln(R_H/R_0)$ от H^2 (б) при различной концентрации CuS: 1 – 3.8, 2 – 5.6, 3 – 11, 4 – 15.5, 5 – 33 об. %. На вставке – зависимость магнетосопротивления от концентрации CuS при $H = 6 \times 10^3$ Э.

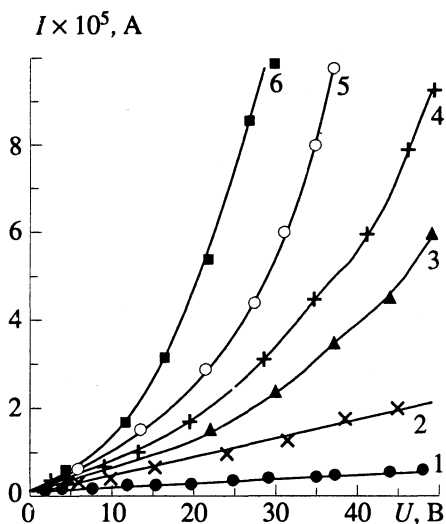


Рис. 4. Вольтамперные характеристики композиций ПВХ–CuS при различной концентрации CuS: 1 – 3.8, 2 – 5.6, 3 – 9, 4 – 11, 5 – 20.3, 6 – 33 об. %. Расстояние между контактами 2 мм.

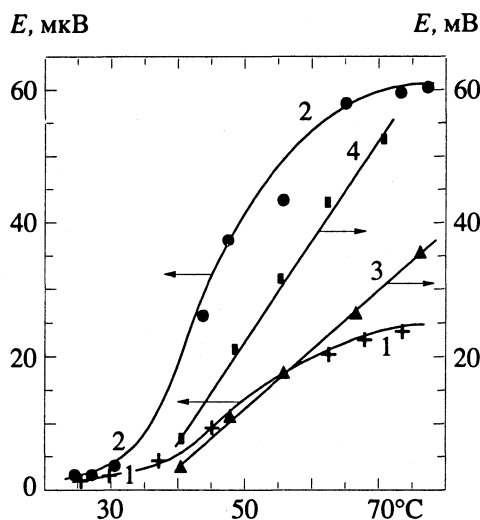


Рис. 5. Зависимости термо-ЭДС композиций от температуры при различной концентрации CuS: 1 – 5.6, 2 – 9, 3 – 33, 4 – 44.2 об. %.

терную для магнетосопротивления аморфных пленок [12].

При изменении концентрации CuS в области, близкой к пороговой ($0.09 < x < 0.17 - 0.20 \approx x_c$), магнетосопротивление материала характеризуется достаточно большими положительными значениями (рис. 3а). В этом случае зависимость ΔR_H от H носит экспоненциальный характер: $\Delta R_H/R_0 \sim \exp\{\gamma H^2\}$, характерный для прыжковой проводимости в легированных кристаллических полупроводниках и обусловленный сжатием элект-

ронных орбиталей локальных центров, по которым осуществляются прыжки [6].

При таких предпороговых концентрациях CuS и вид зависимости термо-ЭДС от температуры (рис. 5) качественно совпадает с обычной зависимостью, наблюдаемой при прыжковой проводимости [11, рис. 2.19]. Более того, вид ВАХ и зависимость энергии активации электропроводности от состава (выполаживание) в указанной предпороговой области составов композита, спрямляемость температурной зависимости в координатах

$\ln \sigma - T^{-1/2}$ [13] (рис. 6), а также удовлетворительное выполнение соотношения $\ln \sigma - Ax^{-1/3}$ [6], связывающего электропроводность композита и объемную концентрацию проводящего компонента позволяют заключить о наличии прыжковой проводимости в области составов, близких к пороговым ($x < x_c$). При этом роль локальных центров, по которым осуществляются прыжки, выполняют микрокристаллиты CuS.

Итак, совокупность полученных результатов позволяет предложить простую модель механизма электропроводности указанных композитов и на ее основании объяснить аномальную зависимость отклика электропроводности композитов от состава, наблюдаемую при адсорбции воды (рис. 7).

По аналогии с островковыми и керметными пленками [14] мы рассматриваем нашу систему как набор островков, представляющих собой некие потенциальные ямы определенной ширины, разделенные потенциальными барьерами. В области составов композита, характеризующихся объемной долей хорошо проводящего компонента (островков), меньшей критической (но $x_c - x < x < x_c$), проводимость осуществляется посредством туннелирования носителей (дырок) из одного островка в другой. Существующая энергия активации проводимости, равная в данном случае энергии образования носителей [15, 16], приблизительно описывается выражением [15]:

$$E_a = q^2/\epsilon R - 2(q^3 E/\epsilon)^{1/2}, \quad (1)$$

полученным при учете эффекта понижения потенциальных барьеров во внешнем электрическом поле и справедливым для небольших величин

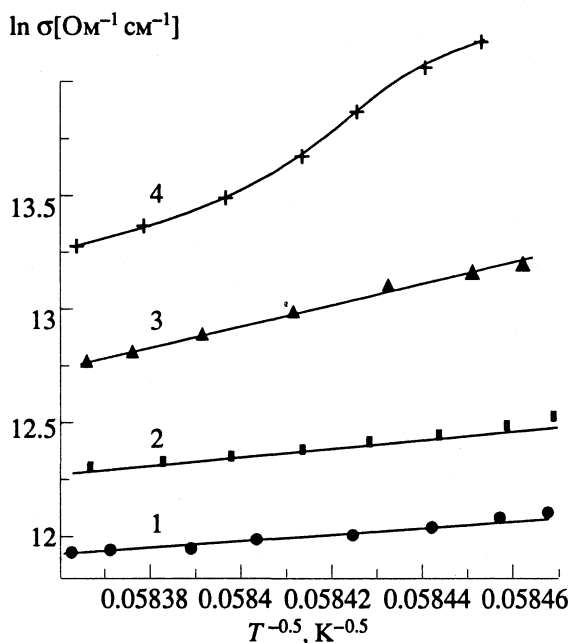


Рис. 6. Зависимости логарифма проводимости от $T^{-1/2}$ при различной концентрации CuS: 1 – 9, 2 – 11, 3 – 15.5, 4 – 20.3 об. %.

прикладываемых полей (E) и невысоких температур, когда практически отсутствует взаимодействие между носителями заряда. Здесь q – заряд электрона, ϵ – диэлектрическая проницаемость матрицы, R – средний размер зерна наполнителя.

Считается, что проводимость осуществляется посредством движения экстр-дырок, т.е. туннелирования из положительно заряженного островка в соседний нейтральный островок. Заметим однако, что существует огромное количество работ (обзор части работ приведен в [14]), в которых последовательно усложняется первоначальная модель работы [15] посредством учета переходов между любыми типами заряженных и нейтральных островков, учета влияния соседних островков на энергию генерации пар, учета влияния подложки в механизме проводимости между островками, и наконец, учета влияния электрического поля на генерацию носителей. Общим во всех этих моделях является то, что энергия активации проводимости носит электростатический характер. Расчет проводимости таких систем при учете случайного расположения зерен наполнителя и их размеров сводится к расчету эквивалентной сетки сопротивлений Миллера–Абрахамса, построенной на случайных узлах [6]:

$$R_{ij} = R_{ij}^0 \exp \{ 2r_{ij}/\beta + E_{ij}/kT \}. \quad (2)$$

Здесь r_{ij} – расстояние между соседними островками, E_{ij} – энергия активации перехода $i \rightarrow j$, β – радиус состояния, в достаточно общем случае вычисленный по формуле:

$$\beta = \hbar/(2mE_0)^{1/2}, \quad (3)$$

где E_0 – энергия основного уровня.

Считая, что энергия активации переноса носителя практически постоянна для любых пар островков, приходим к задаче сфер [6], и для удельной электропроводности имеем

$$\sigma \approx \sigma_0 \exp \{ -\alpha/\beta N^{1/3} - q^2/\epsilon R kT + 2[q^3 E/\epsilon (kT)^2]^{1/2} \}, \quad (4)$$

где $\alpha = 1.73 \pm 0.03$ [6], N – концентрация островков в единице объема, связанная с объемной долей проводящего компонента x выражением:

$$N \approx (3/4)x/\pi R^3. \quad (5)$$

Откуда для σ получаем выражение:

$$\sigma \approx \sigma_0 \exp \{ - (4\pi/3)^{1/3} \alpha R/\beta x^{1/3} - q^2/\epsilon R kT + 2[q^3 E/\epsilon (kT)^2]^{1/2} \}, \quad (6)$$

достаточно удовлетворительно описывающее экспериментальную ситуацию: эксперимент дает спрямляемость в координатах $\ln \sigma - x^{-1/3}$ для точек, лежащих в интервале концентраций 9 – 16%.

Заметим, что выражения (4) и (6) справедливы в области достаточно малых концентраций проводящих зерен, когда справедливо условие $R \ll r_{ij} \approx N^{-1/3}$ (т.е. средний размер зерна много меньше среднего расстояния между зернами). При сравнимых значениях указанных параметров

для электропроводности композита, как показано в [13], справедливо выражение (см. рис. 6):

$$\sigma = \text{const} \exp[-A/(kT\epsilon)^{1/2}], \quad (7)$$

(где $A = q(2mE_0/\hbar)^{1/2}$), получаемое при определении оптимального размера зерна, минимизирующего показатель экспоненты выражения типа (6). В [11] указывается, что при значениях x несколько ниже x_c зависимость (7) должна при достаточно низких температурах переходить в зависимость вида $T^{-1/4}$ для прыжковой проводимости.

Итак, описываемая модель, основанная на предположении о существовании прыжковой проводимости в предпороговых областях состава композитов, непротиворечиво объясняет экспериментальную ситуацию. Учет полевой генерации носителей, возникающей в достаточно сильных электрических полях [16, 17], позволяет при учете полупроводниковой природы зерен наполнителя объяснить вид ВАХ композитов в допороговой области (рис. 4). При этом увеличении объемной доли CuS , приводя к уменьшению расстояния между зернами, обуславливает заметное увеличение локального электрического поля по сравнению со средним, что может приводить к более выраженному проявлению полевой эмиссии за счет понижения энергетических уровней в одном островке относительно соседнего. Последнее обеспечивает возможность туннелирования носителей с заполненных уровней одного островка на свободные уровни другого без предварительного возбуждения. Прыжковый характер проводимости в областях состава, близких к пороговому, как указывалось выше, объясняет и вид получаемых экспериментальных зависимостей термо-ЭДС от температуры и магнетосопротивления от напряженности магнитного поля.

Именно наличием прыжковой проводимости может объясняться и экстремальный характер чувствительности электропроводности композитов к адсорбции паров воды в области скейлинга ($|x - x_c| \ll x_c$), т.е. в непосредственной окрестности порога (рис. 7).

Действительно, как отмечалось выше, уже сам факт существования перколяционного перехода может обуславливать резкий рост адсорбционной чувствительности композита при составах, близких к пороговым [3]. Это является отражением того факта, что в области скейлинга рассматриваемые системы приобретают черты, свойственные одномерным системам, в частности, удаление некоторого числа связей (а на пороге и одной) приводит к ликвидации проводимости всей системы.

В отличие от экспериментальной ситуации работы [2], где адсорбция растворителей и их паров приводит к набуханию адсорбента, что вызывает резкий рост сопротивления, т.е. сигнал имеет акцепторную природу, в нашем случае (адсорбции воды на композитных адсорбентах на основе

ПВС с любым испытанным типом наполнителя) сигнал имеет донорную природу, т.е. наблюдается рост электропроводности (рис. 7, вставка). При этом время отклика составляет всего 10 - 20 с.

Донорный тип сигнала не позволяет объяснить наблюдаемое явление изменения сопротивления разбуханием матрицы. Об этом же свидетельствуют и малые времена отклика. Отметим, что данные [2], касающиеся сорбции различных растворителей матрицей на основе ПВС, также указывают на отсутствие набухания. По всей видимости, это связано с гидрофильным характером матрицы, априорно содержащей большое количество воды. В случае же гидрофобных матриц, таких как полиэтилен или полиуретан, во всех случаях (различные наполнители и растворители) наблюдалось набухание матрицы. Более того, разный механизм формирования отклика прослеживается и в том, что максимальный отклик систем на основе гидрофобных матриц наблюдался в скейлинговой области со стороны высокой проводимости системы, тогда как в нашем случае гидрофильной матрицы эффект достигает своего максимума слева в непосредственной близости от порога, т.е. в области плохой проводимости.

Это свидетельствует о том, что именно область составов композита, характеризующегося прыжковым типом проводимости по соседним зернам наполнителя, обладает максимальной чувствительностью к адсорбции паров воды, причем большое количество воды, находящееся в системе, не позволяет объяснить указанную ситу-

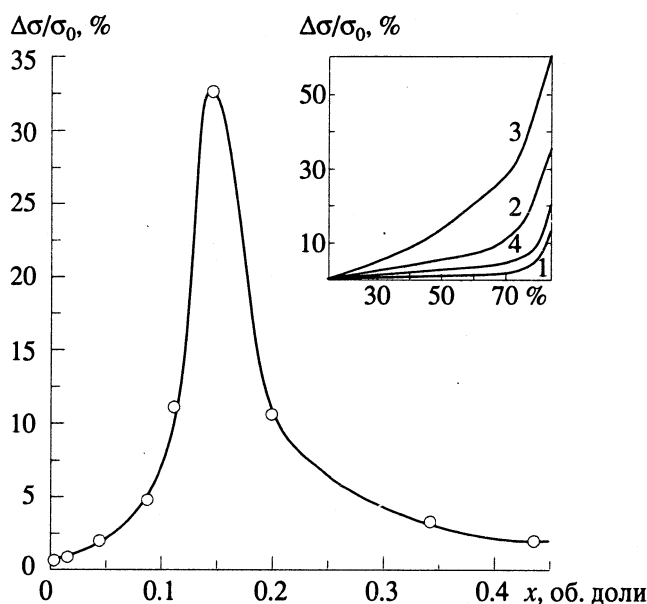


Рис. 7. Зависимость относительного отклика проводимости композиций ($\Delta\sigma/\sigma_0$) от концентрации CuS . На вставке – зависимости $\Delta\sigma/\sigma_0$ от относительной влажности при различной концентрации CuS : 1 – 3.8, 2 – 11, 3 – 15.5, 4 – 33 об. %.

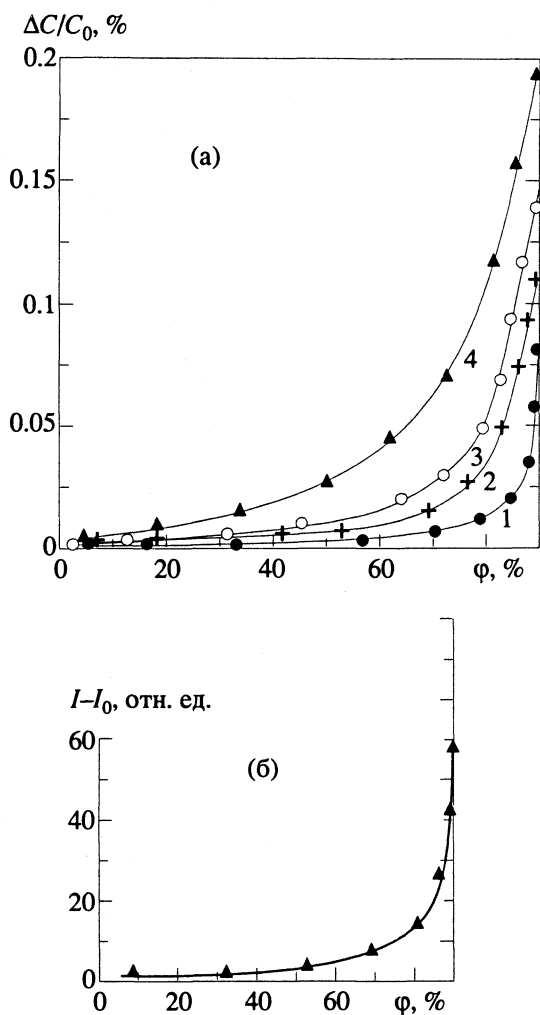


Рис. 8. Зависимости относительного изменения емкости ($\Delta C/C_0$) композиций (а) и интенсивности ИК-линии 1640 см^{-1} (б) от относительной влажности (ϕ) при различной концентрации CuS : 1 – 3,8, 2 – 11, 3 – 15,5, 4 – 33 об.%; I_0 – интенсивность, соответствующая относительной влажности, равной 0%.

ацию поверхностными эффектами на границе раздела наполнитель–матрица.

Возможным объяснением наблюдаемого эффекта, с нашей точки зрения, может служить явление изменения диэлектрической проницаемости системы при адсорбции воды. С позиций предлагаемой модели влияние адсорбционного изменения диэлектрической проницаемости матрицы на электропроводность системы в предпороговой области составов может заключаться в изменении энергии генерации носителей E_{ij} , (см. выражение (1)), определяющей, как видно из выражений (6) и (7), главный вклад в проводимость системы. При уточнении данной модели может быть учтено также и возможное в случае $r_{ij} \gg R$ влияние диэлектрической проницаемости матрицы на характерный радиус делокализации волновой функции β , аналогично тому, как это делалось в [6].

В обоих случаях небольшие изменения ϵ , благодаря прыжковому характеру проводимости и практически одномерному характеру проводящего кластера, приводят к экспоненциально большому изменению σ . Заметим, что возможное влияние ϵ на характерный радиус делокализации волновой функции β , может проявляться также и через изменение густоты проводящего кластера за счет изменения величины корреляционного радиуса, задающего условие связности узлов [6].

Подтверждением указанной трактовки могут служить приведенные на рис. 8 зависимости суммарной емкости системы и интенсивности линии 1640 см^{-1} ИК-спектра системы, отвечающей деформационным колебаниям молекулы воды, от величины относительной влажности. Качественное совпадение вида этих зависимостей свидетельствует, с нашей точки зрения, о прямом влиянии адсорбции паров воды на емкость системы. Гидрофильность матрицы, обеспечивающая наличие достаточного количества предварительно адсорбированной воды, позволяет заключить, что добавление в ходе адсорбционного эксперимента небольшого количества H_2O (по данным термогравиметрического анализа, в количестве, не превышающем 0,1 – 0,2 от общего количества воды, содержащейся в матрице) не изменяет геометрических характеристик системы, а наблюдаемое изменение емкости может быть связано с изменением эффективной диэлектрической проницаемости системы.

Необходимо отметить, что по данным ИК-анализа подавляющая часть адсорбируемой воды находится в слабо связанном состоянии, о чем свидетельствует рост интенсивности полосы, связанной с деформационными колебаниями молекул H_2O (1640 см^{-1}). На это же указывает и малая величина энергии активации десорбции паров воды ($\sim 0,2\text{ эВ}$), определенная из данных по кинетике десорбции. Последний факт позволяет нам в качестве оценки величины изменения ϵ использовать приближение среднего поля для диэлектрической проницаемости смеси [18]:

$$\epsilon_{\text{mix}} = \bar{\epsilon} - (\overline{\delta\epsilon})^2 / 3\bar{\epsilon},$$

где $\bar{\epsilon}$ – средняя величина диэлектрической проницаемости, получаемая усреднением по всему объему.

Оценка, проведенная по выражениям (6) – (8), при использовании данных термогравиметрии и ИК-спектроскопии о количествах адсорбирующейся в ходе опытов воды, позволяет получить наблюдаемые в эксперименте изменения проводимости на два порядка величины при изменении окружающей относительной влажности от 15 до 75%.

В [7] авторами были описаны системы ПВС–сульфид меди со значительно большим размером кристаллитов CuS . Уменьшение газочувствительности композиций при увеличении

размера частиц CuS, обнаруженное в [7], не объясняется в рамках предложенной модели и требует более детального рассмотрения, так как предложенная модель является лишь первым приближением к описанию реальной экспериментальной ситуации.

Таким образом, проведенный комплекс исследований электрических характеристик композиций на основе ПВС и проводящей фазы (микрокристаллов сульфида меди) и их поведения при адсорбции воды позволяет объяснить механизм газочувствительности таких пленок и аномальную зависимость величины адсорбционного отклика электропроводности композита от его состава.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lundberg B., Sundquist S. // J. Appl. Phys. 1986. V. 60. P. 1074.
2. Ruschau G.R., Newnham R.E., Runt J., Smith B.E. // *Señs. & Act.* 1989. V. 20. P. 269.
3. Сухарев В.Я. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 5. С. 1327.
4. Чистяков В.В., Сухарев В.Я., Мясников И.А. // Там же. 1990. Т. 64. № 12. С. 3307.
5. Hu K.A., Runt J., Safari A., Newnham R.E. // *Mater. Sci. Res. Ser.* 1986. V. 20. P. 475.
6. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979.
7. Годовский Д.Ю., Волков А.В., Москвина М.А. и др. // Высокомолекуляр. соединения. В печати.
8. Бонч-Бруевич В.Л., Калашиников С.Г. Физика полупроводников. М.: Наука, 1977.
9. Сухарев В.Я. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 3. С. 674.
10. Sucharev V.Ya., Chistyakov V.V., Myasnikov I.A. // *J. Phys. Chem. Solids.* 1988. V. 49. № 4. P. 333.
11. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1982.
12. Mell H., Stuke J. // *J. Non. Cryst. Solids.* 1970. V. 4. P. 304.
13. Abeles B., Ping Shen, Coutts M.D., Arie Y. // *Adv. Phys.* 1975. V. 24. P. 407.
14. Мейксин З.Г. Физика тонких пленок. Т. 8 / Под ред. Г. Хасса, М. Франкомба, Р. Гофмана. М.: Мир, 1978. С. 106.
15. Neugebauer C.A., Webb M.B. // *J. Appl. Phys.* 1962. V. 33. N. 1. P. 74.
16. Milgram A.A., Lu C.S. // *Ibid.* 1966. V. 37. N. 13. P. 4773.
17. Hartman T. // *Ibid.* 1963. V. 34. N. 4. P. 943.
18. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.124:541.139

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ТЕТРАНИТРОМЕТАНА ФЕРРИЦИАНИДОМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ НЕИОННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

© 1993 г. М. В. Алфимов, И. Ю. Виеру, А. Н. Петров

Российская академия наук, Институт химической физики им. Н.Н. Семенова, Москва

Поступила в редакцию 15.09.92 г.

Проанализирована возможность определения концентрации одного из реагентов в органической и водной фазах и пространственной зоны протекания химической реакции на примере изучения реакции восстановления тетранитрометана феррицианидом в водных растворах поверхностно-активных веществ (ПАВ): Triton X-100, Triton X-405, Triton WR-1339, Tween-60, SDS. В результате изучения стехиометрии и кинетики этой реакции показано, что механизм реакции не изменяется при добавлении ПАВ, реакция протекает лишь в водной фазе, а тетранитрометан частично сольбилизируется в мицеллах, определены соотношения концентраций тетранитрометана в органической и водной фазах.

В мицеллярных растворах протекание химических реакций зависит, в частности, от локализации реагентов по фазам. Настоящая работа посвящена исследованию возможности определения концентрации одного из реагентов в органической и водной фазах и пространственной зоны протекания химической реакции на примере реакции восстановления тетранитрометана феррицианидом в мицеллярных растворах поверхностно-активных веществ (ПАВ): Triton X-100, Triton X-405, Triton WR-1339, Tween-60, SDS.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали $K_4Fe(CN)_6$ марки "х. ч.", Triton X-100, Triton WR-1339, Triton X-405, SDS фирмы "Serva", H_2O_2 , NaOH марки "х. ч.". Все растворы готовили на дважды дистиллированной воде.

Спектрофотометрические измерения выполняли на спектрофотометре "Shimadzu UV-365" в термостатируемой кювете. Измерения pH проводили на иономере И-120.1.

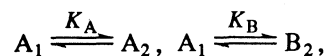
Концентрацию тетранитрометана определяли по характерному спектру оптического поглощения продукта его восстановления пероксидом водорода – иона нитроформа $C(NO_2)_3^-$ – при 350 нм ($\epsilon = 1.5 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) [1]. Концентрацию феррицианида вычисляли по характерному спектру поглощения [2].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

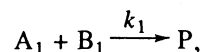
Неионные ПАВ (Triton X-100, Triton X-405, Triton WR-1339, Tween-60) в водных растворах обра-

зуют мицеллы. В достаточно широком концентрационном диапазоне (от критической концентрации мицеллообразования до 3 - 5 об. %) мицеллы этих ПАВ имеют сферическую форму и фиксированный размер [3]. Протекание химической реакции между двумя реагентами А и В в такой системе можно описать следующей схемой:

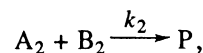
а) перераспределение реагентов между фазами



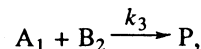
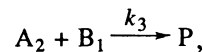
б) реакция в водной фазе



в) реакция в органической фазе



г) реакции на границе раздела фаз



где A_1, B_1 – реагенты в водной фазе, A_2, B_2 – в органической. Скорость образования продукта равна

$$W = k_1[A_1][B_1] + k_2[A_2][B_2] + k_3 s[A_1][B_2] + k_3 s[A_2][B_1],$$

где s – полная поверхность раздела фаз.

При условии, что кинетика реакции не лимитируется диффузией, а текущие концентрации реагентов связаны соотношениями $[A_2] = K_A[A_1]$, $[B_2] = K_B[B_1]$, в начальный момент времени имеем $[A]_0 V = [A_1]_0 V_1 + [A_2]_0 V_2$; $[B]_0 V = [B_1]_0 V_1 + [B_2]_0 V_2$,

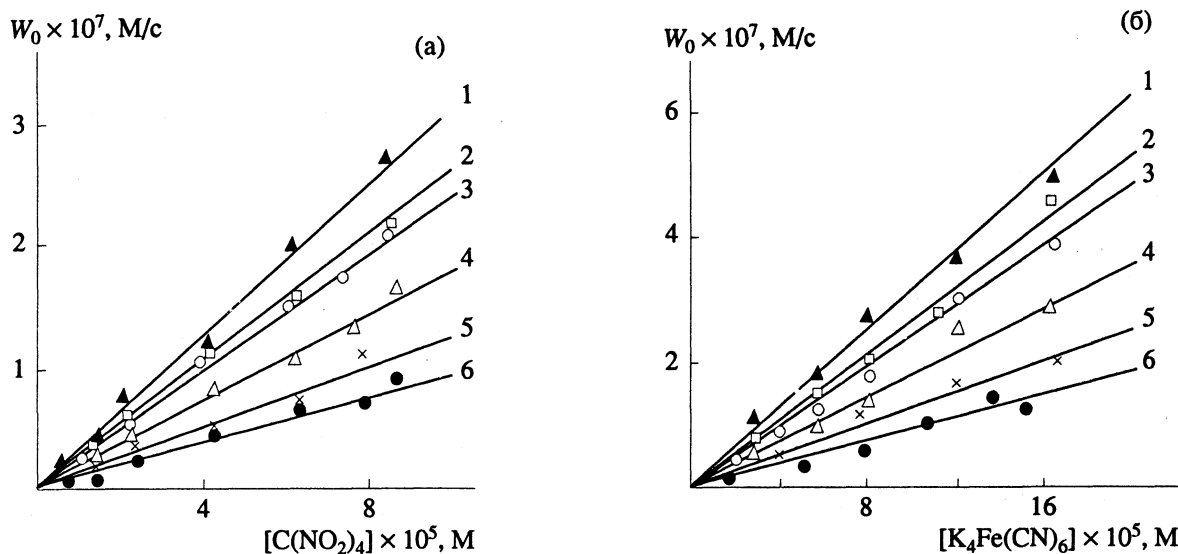


Рис. 1. Зависимости начальной скорости восстановления тетранитрометана от концентрации феррицианида при $[C(NO_2)_4]_0 = 10^{-4}$ М (а) и тетранитрометана при $[K_4Fe(CN)_6]_0 = 5 \times 10^{-3}$ М (б); 1 – в воде, 2 – в 1%-ном SDS, 3 – в 1%-ном X-100, 4 – в 2%-ном X-405, 5 – в 1 %-ном Tween-60, 6 – в 2%-ном WR-1339.

а начальная скорость W_0 может быть представлена уравнением:

$$W_0 = W_1 + W_2 + W_s = (k_1 + k_2 K_A K_B + k_s (K_A + K_B))(V_1 + V_2)^2 / ((V_1 + K_A V_2)(V_1 + K_B V_2)) [A]_0 [B]_0,$$

где W_1 , W_2 , W_s – начальные скорости в водной, органической фазах и на поверхности раздела фаз, V_1 и V_2 – объемы водной и органической фаз, V – общий объем.

В случае, когда $V_2 \ll V_1$, получим

$$W_0 = [A]_0 [B]_0 [k_1 + k_2 K_A K_B + k_s (K_A + K_B)] / (1 + K_A \alpha) (1 + K_B \alpha), \quad (1)$$

где α – объемная доля органической фазы.

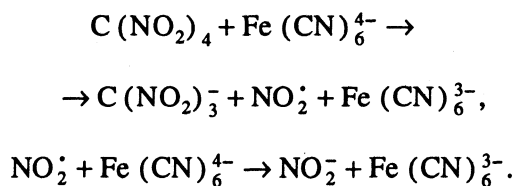
Так как размер мицелл не изменяется при изменении общего объема органической фазы, то общая площадь границы раздела фаз равна $s = 3V\alpha/r$, где V – общий объем реакционного раствора, r – радиус мицеллы.

Если *a priori* известно, что один из реагентов растворим лишь в одной фазе, то из анализа зависимости начальной скорости реакции от соотношения органической и водной фаз и начальных концентраций реагентов можно определить распределение другого реагента между фазами и пространственную зону протекания реакции.

Нами была изучена реакция восстановления тетранитрометана феррицианидом в водных растворах Triton X-100, Triton X-405, Triton WR-1339, Tween-60.

Восстановление тетранитрометана феррицианидом в водных растворах не зависит от pH среды

в диапазоне от 4 до 8 и осуществляется по следующему механизму [4]:



Полученные нами данные свидетельствуют о том, что механизм реакции не изменяется и в случае ее протекания в мицеллярных растворах неионных ПАВ.

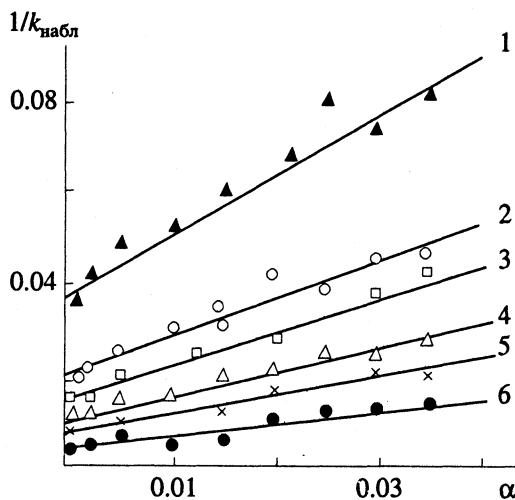


Рис. 2. Зависимости $1/k_{\text{набл}}$ от объемной доли органической фазы (α) для X-100 при различных температурах: 1 – 17, 2 – 22, 3 – 29, 4 – 35, 5 – 38, 6 – 46°C.

Таблица 1. Значения константы скорости восстановления тетранитрометана в водной фазе (k_1), бимолекулярной константы скорости взаимодействия тетранитрометана с ПАВ (k) и отношения концентраций тетранитрометана в органической и водной фазах (K) для различных ПАВ

ПАВ	$t, ^\circ\text{C}$	$k \times 10^3, \text{M}^{-1}\text{c}^{-1}$	$k_1, \text{M}^{-1}\text{c}^{-1}$	K
X-100	22	1.2	38.5	33.7
X-405	22	0.6	42.2	8.8
WR-1339	21	0.5	49.5	113
Tween-60	26	0	47.6	122
SDS	22	0	43.5	135

При фиксированном количестве органической фазы на восстановление одной молекулы тетранитрометана расходуются две молекулы донора ($\Delta[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]/\Delta[\text{C}(\text{NO}_2)_4] = 2 \pm 0.07$), а начальная скорость реакции пропорциональна начальным концентрациям тетранитрометана и донора (рис. 1), т.е. $W_0 = k_{\text{набл}}[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_0[\text{C}(\text{NO}_2)_4]_0$.

Тетранитрометан восстанавливается непосредственно Triton X-100, Triton X-405, Triton WR-1339. Скорость реакции пропорциональна концентрации тетранитрометана и концентрации ПАВ. Соответствующие биомолекулярные константы приведены в таблице. Этот канал восстановления несуществен по сравнению с основным (восстановление тетранитрометана феррицианидом), поэтому в дальнейших расчетах им пренебрегаем.

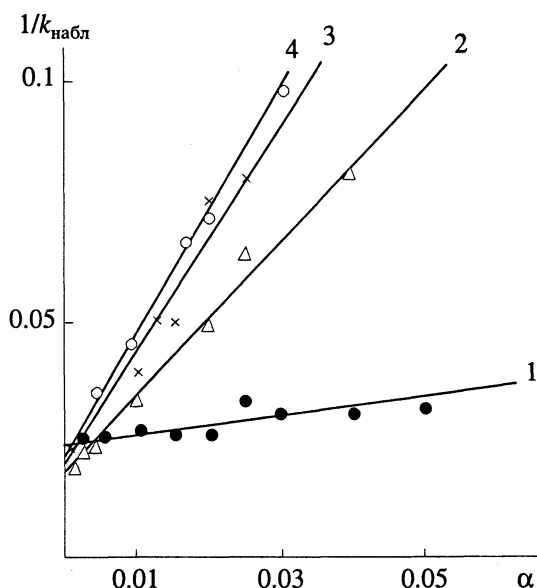


Рис. 3. Зависимости $1/k_{\text{набл}}$ от объемной доли органической фазы (α) для различных ПАВ: 1 – X-405 (22°C), 2 – SDS (22°C), 3 – WR-1339 (21°C), 4 – Tween-60 (26°C).

При фиксированных начальных концентрациях донора и тетранитрометана начальная скорость реакции имеет тенденцию к уменьшению с ростом доли органической фазы. Зависимость наблюдаемой константы скорости от доли органической фазы спрямляется в координатах $1/k_{\text{набл}} - \alpha$ (рис. 2, 3).

Так как молекулы феррицианида заряжены, вероятность их проникновения в органическую фазу очень низка и можно считать, что они сконцентрированы лишь в водной фазе. Тогда, согласно уравнению (1), наблюдаемая константа скорости может быть выражена следующим образом:

$$k_{\text{набл}} = (k_1 + k_s V \alpha K / r) / (1 + K \alpha),$$

где k_1 и k_s – константы скорости восстановления тетранитрометана в водной фазе и на поверхности раздела фаз соответственно, K – отношение концентрации тетранитрометана в органической фазе к его концентрации в водной фазе.

В случае, если реакция протекает преимущественно на границе раздела фаз ($k_1 \ll k_s V \alpha K / r$), имеем

$$1/k_{\text{набл}} = (1 + 1/K \alpha) r / k_s V,$$

при протекании реакции в водной фазе ($k_1 \gg k_s V \alpha K / r$) –

$$1/k_{\text{набл}} = 1/k_1 + K \alpha / k_1.$$

Полученные экспериментальные зависимости $k_{\text{набл}}$ от α указывают на то, что реакция протекает лишь в водной фазе. По тангенсу угла наклона прямых и отсекаемому отрезку при $\alpha = 0$ были найдены значения $k_1 = 5.22 \times 10^{11} \exp(-13800/RT)$ и $K = 4.91 \times 10^3 \exp(-2800/RT)$ (табл. 1, рис. 4).

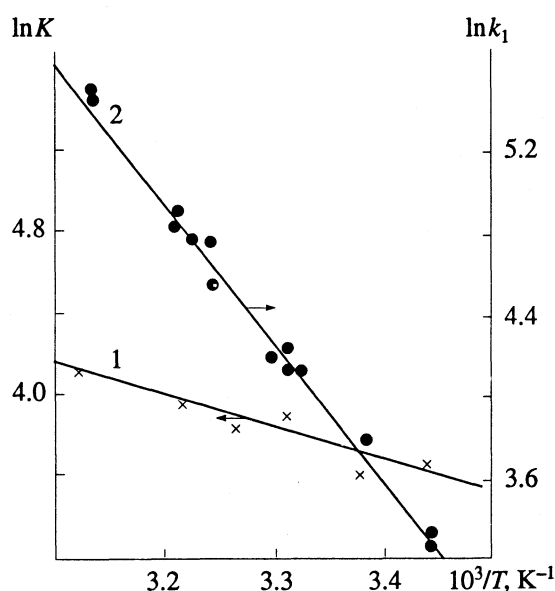


Рис. 4. Зависимости $\ln K$ (1) и $\ln k_1$ (2) от $1/T$ для X-100.

Аналогичный метод определения концентрации может быть применен и в случае анионных мицелл, если использовать в качестве донора гидрофильные молекулы с зарядом того же знака, что и ПАВ. Нами был изучен процесс восстановления тетранитрометана феррицианидом в растворах анионного ПАВ – додецилсульфата натрия (SDS). Кинетические зависимости этого процесса аналогичны полученным для неионных ПАВ, т.е. при фиксированном количестве SDS $\Delta[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]/\Delta[\text{C}(\text{NO}_2)_4] = 2 \pm 0.05$, $W_0 = k_{\text{набл}} \times [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_0[\text{C}(\text{NO}_2)_4]_0$, а при увеличении количества SDS наблюдаемая константа скорости имеет тенденцию к уменьшению, и эта зависимость

спрямляется в координатах $1/k_{\text{набл}}$ от α . Анализ полученных данных также позволил определить соотношение концентраций $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ в органической и водной фазах (табл. 1, рис. 3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chandry S.A., Asmus K.D. // J. Chem. Soc. Faraday Soc. I. 1972. V. 68. N. 6. P. 1010.
2. Espenson J.H., Wolunek S. // Inorg. Chem. 1972. V. 11. P. 2034.
3. Atwood D., Florence A.T. Surfactant Systems. Their Chemistry, Pharmacy and Biology. L. 1983. 794 p.
4. Надеждин А.Д., Козлов Ю.Н., Пурмаль А.П. // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. № 9. С. 2263.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

ЗАВИСИМОСТЬ АДсорбЦИОННЫХ СВОЙСТВ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ОТ КОЛИЧЕСТВА ПОВЕРХНОСТНЫХ ГИДРОКСИЛЬНЫХ ГРУПП

© 1993 г. Б. В. Кузнецов, Т. А. Рахманова, Е. А. Симанович

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

Поступила в редакцию 26.10.92 г.

Сопоставлены изотермы и дифференциальные теплоты адсорбции *n*-гексана и триэтиламина при различной их поверхностной концентрации на ряде образцов гамма-оксида железа, используемых в технологии магнитных лент и дисков – носителей информации. Обсуждено влияние различных вариантов отмывки и дегидроксилирования промышленного образца на адсорбцию *n*-гексана и триэтиламина. Полученные результаты рассмотрены с точки зрения донорно-акцепторного механизма взаимодействия с поверхностью.

Отмывка магнитного порошка от солей в производстве носителей информации заметно улучшает их эксплуатационные характеристики, в частности, износостойкость [1]. Поэтому было прослежено влияние обработки водой и ее длительности на адсорбционные свойства магнитных порошков путем измерения изотерм и дифференциальных теплот адсорбции в калориметре. Исследование образцов альфа-оксида железа [2] показало, что количество поверхностных ОН-групп резко падает с температурой прокаливания образцов от 4 - 4.5 при 70°C до 0.5 ОН-групп на 100 Å² при 400°C. Вместе с тем известно, что количество гидроксильных групп на поверхности кремнеземов существенно влияет на величины адсорбции и дифференциальных теплот адсорбции веществ – доноров электронов, способных к образованию Н-связи с гидроксильными группами поверхности [3] или взаимодействующих с сильными адсорбционными центрами типа льюисовских [4]. Нами уже применялся триэтиламин

как тестовое вещество при изучении химии поверхности $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [5]. Углеводороды вроде *n*-гексана, не взаимодействующие по донорно-акцепторному механизму, слабо реагируют на изменение концентрации гидроксильных групп и, следовательно, могут быть использованы для контроля за изменением геометрической структуры поверхности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изучения влияния отмывки водой порошка $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ от сульфат-иона на кислотные центры и однородность поверхности выбран образец ЛКН-1 (образец 1). По первому способу (образцы 2 - 4) производилась так называемая технологическая отмывка (80°C в течение 1 ч при непрерывном перемешивании, после чего вода сливалась, и отмывка повторялась еще раз), а по второму (образцы 5 - 7) – отмывка в аппарате Сокслета в течение ~60 ч. Образцы вакуумировались (откачивались) в течение 60 ч до постоянного вакуума ($<10^{-3}$ мм рт. ст.). Потеря массы при вакуумировании учитывалась взвешиванием образца до загрузки и после адсорбционно-десорбционного цикла.

Общее содержание SO_4^{2-} -иона в образцах после отмывки по первому способу составило 0.24 масс. %, а по второму – 0.18 масс. %, причем водорастворимый сульфат-ион отсутствовал. Результаты отмывки образца приближаются к данным, приведенным в [6], где образец после электролиза содержал 0.14 масс. % SO_4^{2-} .

В качестве адсорбатов использовались *n*-гексан и триэтиламин (ТЭА). Измерения теплот адсорбции и изотерм *n*-гексана и ТЭА проводились при 30°C на объемной адсорбционной установке, описанной в [7], которая соединялась с калориметри-

Таблица 1. Условия предварительной подготовки образца ЛКН-1

№ п/п	Вид отмывки	Последовательность и температура обработки, °C			
		I	II	III	IV
1	исходный	200	–	–	–
2	технологическая	50	–	–	–
3		200	–	–	–
4		400	400	–	200
5	в аппарате Сокслета	50	–	–	–
6		200	–	–	–
7		400	400	~20	200

Обозначения: I и IV – первое и второе вакуумирование, II – окисление O_2 , III – гидрокселирование $\text{H}_2\text{O}(\text{пар})$.

ческой ампулой в калориметре ДАК-1-1 Черноголовского ЭЗНП.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рис. 1 показывает¹, что на образцах, вакуумированных при 50°C (кривые 2, 5), изотермы адсорбции *n*-гексана совпадают, а на образцах после откачки при 200°C (кривые 1, 6, 7) они близки между собой, и при 20 мм рт. ст. на 6 - 10 мкмоль/г превышают изотермы образцов, откачанных при 50°C. Так как удельная поверхность образцов практически остается постоянной при вакуумировании вплоть до 400°C [8], а значит, и при всех описанных выше манипуляциях, то изотермы и кривые теплот построены в зависимости от концентрации адсорбата на 1 г адсорбента. Нами были измерены поверхности образцов после вакуумирования при 200° и 400°C, и действительно оказалось, что они мало (всего на 5%) отличаются друг от друга и соответственно равны 19 и 18 м²/г. Такие расхождения укладываются в ошибку измерений, поэтому все различия между изотермами, изображенными на рисунках, связаны с двумя факторами: влиянием отмывки водой и изменением температуры предварительного вакуумирования. Эти факторы и являются причиной изменения плотности гидроксильного покрова.

Повышение температуры вакуумирования приводит к увеличению адсорбции *n*-гексана. Так как на поверхности образцов 1, 6 и 7 в результате удаления воды концентрация катионов, не экранированных водой, по аналогии с кремнеземом [9], должна быть заметно выше, чем на образцах 2 и 5, то их поверхность способна к более сильному взаимодействию с молекулой *n*-гексана.

Начальные теплоты адсорбции *n*-гексана (рис. 2) составляют 55 - 65 кДж/моль, что, как было показано нами в [10], является признаком адсорбции на катионах или подобных им по силе поляризации центрах. Даже на образцах 2 и 5 начальные теплоты адсорбции *n*-гексана остаются высокими. Возможно, что высокие величины сохраняются за счет микропор. Особенно это относится к образцу 5, поверхность которого может иметь их еще больше за счет удаления солей железа при длительной отмывке в аппарате Сокслета. При больших концентрациях *n*-гексана на поверхности для образцов, вакуумированных при 200°C, характерны более высокие теплоты адсорбции, чем на образцах 2 и 5, которые соответствуют большим величинам адсорбции на изотермах.

Исходный образец 1 имеет наиболее пологую изотерму, идущую заметно ниже изотерм на образцах 6 и 7, особенно при небольших давлениях. На рис. 2 кривые теплот адсорбции на образцах 6 и

7 практически совпадают и идут выше кривой теплоты адсорбции на образце 1. Изотермы адсорбции на образцах 6 и 7 при небольших давлениях тоже практически совпадают, а при высоких давлениях наблюдаются небольшие расхождения. Это свидетельствует о некоторых изменениях в структуре образца при регидроксилировании по описанной методике. Сама же длительная отмывка заметно меняет адсорбционные свойства образца по отношению к *n*-гексану. Увеличение адсорбированного количества гексана и крутизны его изотермы логичнее всего связать с

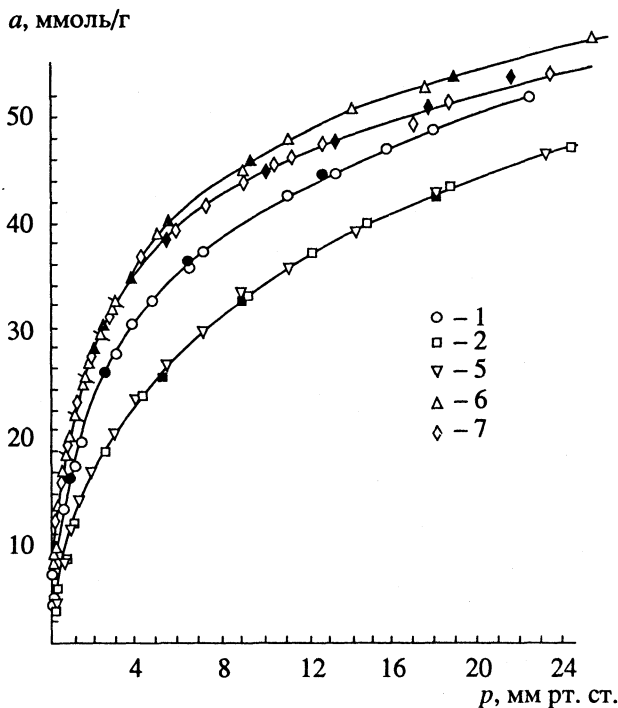


Рис. 1. Изотермы адсорбции *n*-гексана на $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при различных условиях отмывки и вакуумирования. Обозначения см. в табл. 1, черные точки – десорбция.

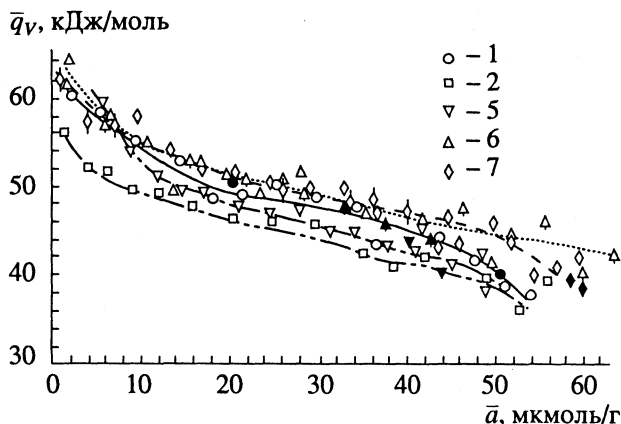


Рис. 2. Дифференциальные теплоты адсорбции *n*-гексана на $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при различных условиях отмывки и вакуумирования. Обозначения см. в табл. 1, черные точки – десорбция.

¹ Здесь и далее обозначения кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1.

изменениями в пористой структуре образца при отмывке его в аппарате Сокслета. Эти изменения происходят, по-видимому, благодаря удалению сульфата, количество которого в образце 6 после отмывки заметно уменьшается.

Если допустить, что сульфат находится в образце в виде отдельных скоплений [11] – микрокристаллов с каким-либо противоионом, а в зависимости от технологии это Na^+ или NH_4^+ , Fe^{2+} или Fe^{3+} , то при отмывке должно происходить разрушение некоторых агломератов игольчатых частиц оксида железа. Такое допущение помогает объяснить тот факт, что РФЭС-анализ наших образцов не обнаружил на поверхности примесей серы. Происходящее при отмывке удаление с образца микрокристаллов сульфата разблокирует мезопоры и зазоры между частицами, меняет соотношение ОН-групп и катионов на поверхности, в результате чего меняются и адсорбционные свойства. На такой поверхности донорно-акцепторное взаимодействие возможно как по типу водородной связи (с гидроксильными группами), так и с льюисовскими центрами (катионами).

На всех образцах изотермы адсорбции *n*-гексана полностью обратимы (черные точки на рис. 1, 2), а повторные серии практически совпадают с первыми. Это, несмотря на довольно долгое время установления адсорбционного равновесия (~4 ч), убедительно свидетельствует в пользу физической адсорбции *n*-гексана, хотя наблюдается увеличение его адсорбционного потенциала за счет катионов на поверхности, доступных для адсорбции.

Различия в химии поверхности наиболее ярко проявляются при адсорбции триэтиламина – вещества, способного к донорно-акцепторному взаимодействию [3]. Теплоты его адсорбции настолько велики, что десорбировать триэтиламин полностью даже при температуре предварительного вакуумирования невозможно, а изотермы адсорбции оказываются необратимыми. Адсорбционное равновесие устанавливается значительно дольше, чем при адсорбции *n*-гексана [5]. На активных центрах типа льюисовских теплоты адсорбции триэтиламина достигают 150 кДж/моль, а на гидроксильных группах – ~80 кДж/моль. Эти два энергетических уровня, четко фиксирующихся с помощью калориметра (рис. 3), позволяют непосредственно по кривым зависимости теплоты адсорбции от количества адсорбированного на поверхности триэтиламина определять изменение соотношения катионов и гидроксильных групп на поверхности как при различных температурах предварительного вакуумирования, так и при различных способах отмывки образцов.

Рис. 3 демонстрирует влияние отмывки образца водой на соотношение различных адсорбционных центров. Техническая отмывка снижает начальные теплоты адсорбции до 100 кДж/моль, но при

этом теплоты адсорбции при больших заполнениях сохраняются высокими – на уровне 100 - 110 кДж/моль (образец 3). После отмывки образца в аппарате Сокслета (образец 6) начальные теплоты адсорбции падают всего на 10 - 15 кДж/моль, но при заполнениях поверхности, соответствующих более половины монослоя, на кривой теплот (рис. 3) появляется участок с постоянной теплотой адсорбции ~80 кДж/моль. Хотя все приведенные на рис. 3а образцы предварительно вакуумировались при 200°C, каждый из них имеет характерную только для него кривую. Если рассматривать каждую кривую как энергетическую характеристику поверхности, то можно полагать, что на исходном и недостаточно хорошо отмывом (по первому способу) образцах образование монослоя триэтиламина на поверхности происходит за счет его взаимодействия с центрами типа льюисовских. И только после длительной отмывки в аппарате Сокслета (по второму способу) монослой триэтиламина образуется на ОН-группах за счет Н-связи, что характеризуется постоянной теплотой 80 кДж/моль. Такая же водородная связь триэтиламина с ОН-группами поверхности силикагеля установлена в [3].

На рис. 3 представлены также теплоты адсорбции триэтиламина на поверхности, регидроксированной в парах воды (образец 7). Форма кривой теплот адсорбции на этом образце заметно меняется по сравнению с наблюдаемой для образца 6. Увеличиваются начальные теплоты, участок с постоянной теплотой адсорбции начинается несколько раньше – уже при заполнении 25 мкмоль/г. При этом он распадается на два: с теплотой ~80 кДж/моль и небольшой участок с теплотой 60 - 65 кДж/моль. Эти два уровня теплот адсорбции свидетельствуют о сложности процессов, происходящих на поверхности при взаимодействии на нее водой и приводящих к образованию неравноценных ОН-групп в соответствии с данными ИК-спектроскопии, относящимися к $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [12] и $\gamma\text{-FeOOH}$ [13].

В работах [2, 14 - 15] приводятся величины адсорбции, соответствующие значительному количеству гидроксильных групп (от 5 до 7) на единицу поверхности (1 нм²) оксида железа. Этого вполне достаточно для образования очень плотного монослоя триэтиламина. Однако по данным [2] адсорбция резко падает с температурой предварительного вакуумирования от 4 - 5 при 70°C до 0.8 ОН-групп на 1 нм при 200°C. Поэтому только когда катионы наиболее полно экранированы ОН-группами, т.е. только на образцах, вакуумированных при 50°C (рис. 3б), наблюдается, если судить по кривым дифференциальных теплот адсорбции триэтиламина, наиболее энергетически однородная поверхность с довольно протяженным участком, где теплота адсорбции постоянна (80 кДж/моль). Особенно это заметно на образце 5, предварительно отмывом в аппарате Сокслета,

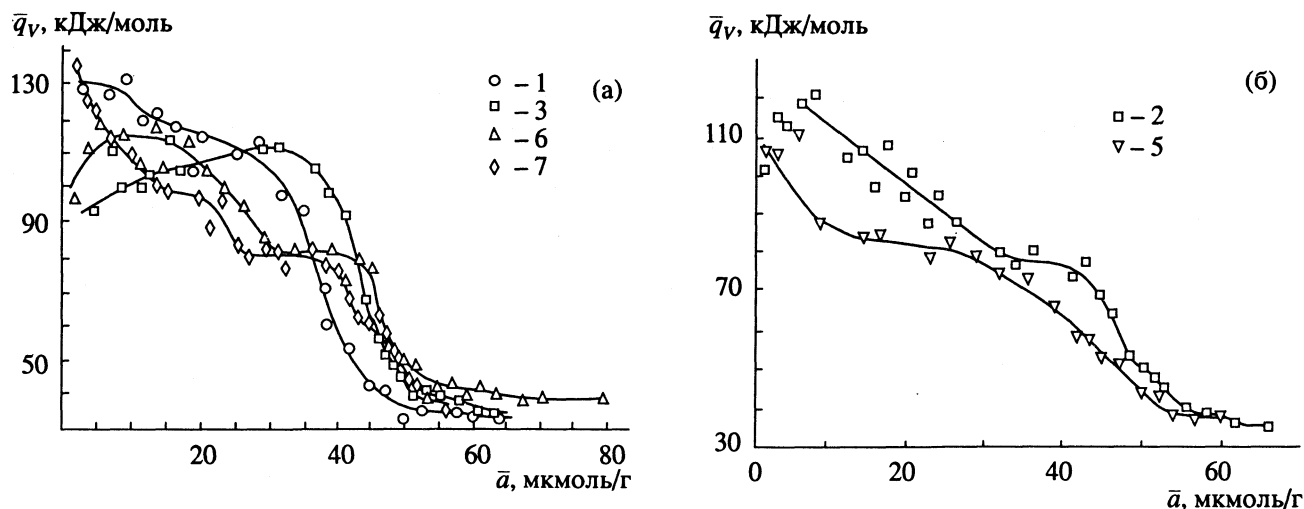


Рис. 3. Дифференциальные теплоты адсорбции триэтиламина на $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при различных условиях отмывки и вакуумирования при 200 (а) и 50°C (б). Обозначения см. в табл. 1.

кривая дифференциальных теплот которого практически симбатна наблюдаемой для силикагеля КСК-2 при адсорбции триэтиламина на поверхностных ОН-группах [3]. Данное обстоятельство свидетельствует о почти полной экранировке центров Льюиса поверхностными ОН-группами после отмывки образца в аппарате Сокслета.

Адсорбционные центры Льюиса становятся заметнее по мере увеличения температуры предварительного вакуумирования: при 200°C их доля и доля ОН-групп примерно одинаковы на образце 6 (см. рис. 3), который отмыт в аппарате Сокслета, а на образце 3 (технологическая отмывка) проявляются только первые. Повышение температуры вакуумирования до 400°C (рис. 4) с последующей обработкой образца кислородом, чтобы избежать его восстановления в вакууме (образец 4), делает взаимодействие еще сильнее: теплоты адсорбции возрастают до 140 - 150 кДж/моль, увеличивается разброс точек за счет медленной хемосорбции триэтиламина. Часть последнего, адсорбированная на оголившихся после дегидроксигенования активных центрах типа льюисовских, удаляется с поверхности образца 4, как показали исследования продуктов десорбции с хромато-масс-спектрометрическим контролем, лишь при 300°C в виде ацетонитрила. Ацетонитрил был также обнаружен в продуктах термодесорбции в работе [16].

Сравнение различных видов отмывки (технологическая и отмывка в аппарате Сокслета) позволяет заметить, что в результате удаления сульфатов с поверхности в виде легко растворимых солей при отмывке по первому способу создаются условия, при которых доступ молекул триэтиламина к сильным адсорбционным центрам (катионам) заблокирован молекулами прочно адсорбированной на них воды, поэтому на первых этапах адсорбция триэтиламина носит характер вытеснительной. Это требует затраты энергии, с

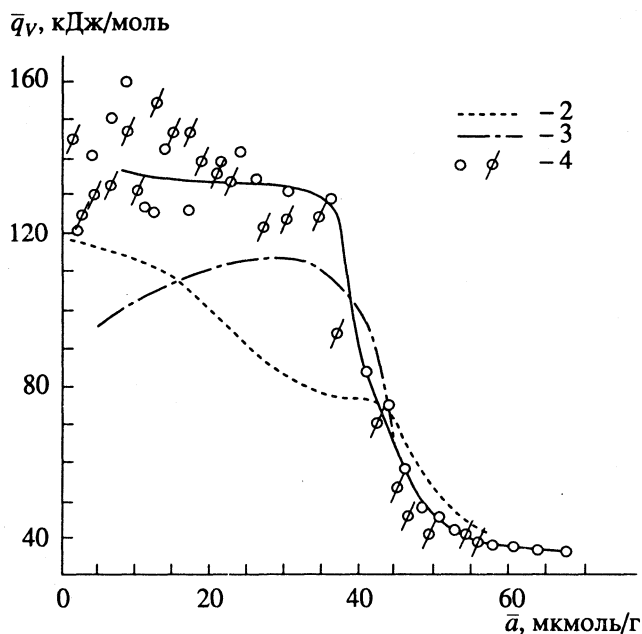


Рис. 4. Дифференциальные теплоты адсорбции триэтиламина на образцах $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, отмытых в аппарате Сокслета и вакуумированных при различных температурах. Обозначения см. в табл. 1.

этим, по-видимому, и связана более низкая теплота адсорбции в начале заполнения моно слоя, постепенно повышающаяся по мере его заполнения. Отмывка по второму способу приводит к хемосорбции воды, в результате которой происходит дополнительное гидроксигенование поверхности, а на кривых дифференциальных теплот адсорбции роста теплоты адсорбции триэтиламина не наблюдается, а появляется плато, соответствующее теплоте образования водородной связи триэтиламин-поверхностная ОН-группа. Более тщательная отмывка приводит к более низким тепло-

там адсорбции триэтиламина, что свидетельствует о более высокой экранировке льюисовских центров при предварительном вакуумировании как при 50°, так и при 200°C.

По мере увеличения температуры вакуумирования количество гидроксильных групп на поверхности снижается, и соотношение двух уровней энергии адсорбции меняется в пользу более высокого. После вакуумирования при 400°C поверхностных ОН-групп становится настолько мало, что ничто не мешает необратимой хемосорбции триэтиламина, которая начинается сразу после напуска первых порций его паров с высоким уровнем энергии ~160 кДж/моль.

Полного регидроксилирования отмытого в аппарате Сокслета и вакуумированного при 400°C образца не происходит, так как наряду с теплотой образования водородной связи (80 кДж/моль) сохраняется высокий уровень (~100 кДж/моль) теплот адсорбции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Котов Е.П., Руденко М.И. Ленты и диски в устройствах магнитной записи. М.: Радио и связь, 1986. 224 с.
2. Marimoto T., Nagao M., Tokuda F. // J. Phys. Chem. 1969. V. 13. N. 1. P. 243.
3. Давыдов В.Я., Киселев А.В., Кузнецов Б.В. // Журн. физ. химии. 1970. Т. 44. С. 1.
4. Day R.E., Kiselev A.V., Kuznetsov B.V. // Trans. Faraday Soc. 1969. V. 65. P. 1386.
5. Кузнецов Б.В., Никитин Ю.С., Рахманова Т.А. и др. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. С. 1761.
6. Watanabe H., Seto J. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1988. V. 61. P. 3067.
7. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. Ю.С. Никитина, Г.С. Петровой. М.: Изд-во МГУ, 1990.
8. Marimoto T., Katayama N., Naono H. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1969. V. 42. P. 1490.
9. Кузнецов Б.В. // Калориметрия в адсорбции и катализе / Под ред. Ю.Д. Панкратьева. Новосибирск: Изд. ИК СО АН СССР, 1984. С. 54 - 75.
10. Кузнецов Б.В., Левина Е.Ф., Никитин Ю.С. и др. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. С. 2437.
11. Шарафеев И.М., Белоконов З.С., Марченков В.В. // Тез. докл. Всесоюзн. конф. "Проектирование внешних запоминающих устройств на подвижных носителях". Пенза, 1988. С. 46 - 47.
12. Rochester C., Topham S. // J. Chem. Soc. Farad. Trans. I. 1979. V. 75. P. 1073.
13. Ishikawa T., Sakaiya H., Kondo S. // Ibid. 1988. V. 84. P. 1941.
14. Marimoto T., Nagao M., Tokuda F. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1968. V. 41. P. 1533.
15. Ishikawa T., Inonye K. // Ibid. 1973. V. 46. P. 2665.
16. Matek U., Sokol R., Hobert H. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1986. V. 82. P. 2505.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 621.039.341:533.735:536.445

РАЗДЕЛЕНИЕ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ В ОКРЕСТНОСТИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ ПРИ КОМБИНИРОВАННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ ГРАВИТАЦИОННОГО ПОЛЯ И ГРАДИЕНТОВ ТЕМПЕРАТУРЫ

© 1993 г. Э. П. Гарсеванишвили, И. Г. Гвердцители

Научно-исследовательский институт стабильных изотопов, Тбилиси

Поступила в редакцию 26.12.91 г.

В рамках современной теории критической точки продемонстрирована возможность получения на торцах замкнутого сосуда практически чистых компонентов смеси ^3He – ^4He , при определенном градиенте температур. Показано, что из смеси CO_2 – C_2H_6 таким способом можно выделить лишь двуокись углерода.

Исследование аномального возрастания восприимчивости системы при приближении к критическому состоянию жидкость–пар в процессах разделения бинарной смеси в поле тяжести давно привлекает внимание исследователей [1]. Этот интерес обусловлен прежде всего тем, что фактическое разделение происходит на физически малых расстояниях – порядка нескольких миллиметров [2]. Другая не менее важная характеристика – коэффициент разделения оказывается одного порядка как в гидростатическом эффекте (эффекте разделения смеси в критической точке [3]), так и в классических методах. В последних (например, в процессах ректификации) благодаря замыканию циклов начала и окончания разделения и многократному их повторению происходит умножение элементарных актов разделения (на высотах порядка нескольких десятков метров) до желаемой величины. Создание аналогичных циклов потребует порядка тысячи установок, обеспечивающих критическое состояние для разных концентраций, что представляется практически нереализуемой задачей. Следовательно, умножение актов разделения (за счет внешних воздействий) должно происходить в одном замкнутом сосуде. Идеальным случаем такого разделения является расслаивание бинарного раствора на практически чистые компоненты.

Усилить гидростатический эффект – означает создать внешние условия существования данного эффекта по всей высоте исследуемой ячейки, а не только на одной (определенной) высоте, как это происходит в “обычном” гидростатическом эффекте. Внешними воздействиями на флюид (не обладающий дипольным электрическим или магнитным моментом) являются градиент температуры и изменение давления благодаря собственному весу вещества. Другими словами, если на ка-

кой-то высоте осуществляется критическое состояние (для конкретной концентрации бинарного раствора), то на высоте, слегка отличной от нее, параметры состояния (пусть это будут температура T , давление p и молярная плотность ρ) не будут соответствовать критическим. Если подобрать температуру на новой высоте, соответствующей критической для новой концентрации, при условии, что давление само изменится при этом так, чтобы “подстроиться” под критическую температуру, то задача усиления эффекта будет решена. Таким образом, вопрос заключается в том, существуют ли бинарные растворы, у которых критические давления и температура являются почти одинаковой функцией концентрации.

К подобным системам относится важный частный класс бинарных растворов – смесь изотопозамещенных молекул. Относительная разность критических параметров у таких веществ пропорциональна относительной разности масс $(m_1 - m_2)/m_1$ молекул:

$$\begin{aligned} (m_1 - m_2)/m_1 &\sim (T_{c1} - T_{c2})/T_{c1} \sim \\ &\sim (p_{c1} - p_{c2})/p_{c1} \sim (\rho_{c1} - \rho_{c2})/\rho_{c1} \end{aligned} \quad (1)$$

(где индексы $c1$ и $c2$ у термодинамических параметров означают их критические значения для соответствующих компонентов смеси) и следовательно исходное требование $dp_c/dT_c \equiv \text{const} > 0$ к бинарным смесям в этом случае можно считать выполненным. В данной работе будет показано, что варьируя градиентом температуры по высоте образца, можно достичь выделения практически чистых компонентов.

Выпишем уравнения, определяющие профили молярной концентрации $x(z)$ (второго компонента) и молярной плотности $\rho(z)$ от высоты z .

1) Условие механического равновесия

$$dp = -\rho g m dz, m = m_1 + x(m_1 - m_2), \quad (2)$$

где g – ускорение свободного падения.

2) Условие отсутствия диффузионного потока [4]

$$j = -\tilde{\alpha} \nabla \mu - \tilde{\beta} \nabla T = 0, \quad (3)$$

где $\tilde{\alpha}$, $\tilde{\beta}$ – кинетические коэффициенты, а $\mu = \mu_1 - \mu_2$ – молярный химический потенциал смеси.

3) Условие, определяющее градиент температуры. Разрешим (2) и (3) относительно dx/dz и dp/dz :

$$\begin{aligned} (\partial \mu / \partial x)_{pT} \frac{dx}{dz} &= \rho g m (\partial \rho / \partial x)_{pT} - \\ &- [\tilde{\beta} / \tilde{\alpha} + (\partial \mu / \partial T)_{px}] \left(\frac{dT}{dz} \right), \end{aligned} \quad (4.1)$$

$$\begin{aligned} (\partial \rho / \partial p)_{\mu T} \frac{dp}{dz} &= -\rho g m + (\partial x / \partial p)_{\mu T} \times \\ &\times [\tilde{\beta} / \tilde{\alpha} + (\partial \mu / \partial T)_{pp}] \left(\frac{dT}{dz} \right). \end{aligned} \quad (4.2)$$

В качестве уравнения состояния для определения термодинамических производных в смеси ^3He – ^4He выберем широко известное уравнение Леонга–Гриффитса [5], а для смеси CO_2 – C_2H_6 уравнение обобщения модели Леонга–Гриффитса, предложенное в [6]. В этих уравнениях присутствует отношение указанных в (3) кинетических коэффициентов, которое можно найти, следуя работе [7]. Подробности выкладок можно найти

в приложении к [8], здесь же приведем окончательный результат

$$\begin{aligned} \tilde{\beta} / \tilde{\alpha} &= - \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{px} + \frac{k_T}{T} \times \\ &\times \left[\frac{P_c T}{T_c \rho_c E_0} \left[\frac{\partial \rho}{\partial p} \right]_{\mu T} \right]^{1/2} \left(\frac{\partial \mu}{\partial x} \right)_{pT}, \end{aligned} \quad (5)$$

где E_0 – амплитуда изотермической сжимаемости на критической изотерме, а термодиффузионное отношение k_T вдали от критической точки задается в виде $k_T = \alpha_T x(1-x)$, с постоянным коэффициентом α_T . Вариация α_T в интервале 0.01 – 1 в пределах 1% не сказывается на виде кривых рис. 1 – 3.

Задача будет решаться при следующих граничных условиях: а) температура по всей высоте исследуемой ячейки равна критической, б) температура меняется с высотой по линейному закону.

Пусть температура смесей соответствует критической для данной концентрации. Тогда в систему уравнений (4) вместо производной температуры по высоте необходимо подставить выражение:

$$\frac{dT}{dz} = \frac{dT_c}{dx} \frac{dx}{dz}. \quad (6)$$

Исследуем смесь ^3He – ^4He . Для этого с учетом (6) проинтегрируем систему уравнений (4) дважды. Сперва в качестве начальных условий (при $z = 0$) выберем $x = 0$ и ρ , равной критической плотности гелия-4, а конечную точку интегрирования определим из условия $x = 1$. Потом начальным условием (при $z = 0$) зададим $x = 1$, плотность приравняем к критической плотности гелия-3, а конечную точку интегрирования определим из условия $x = 0$. На рис. 1 представлены профили $x(z)$, а на рис. 2 – зависимости массовой плотности (ρm) от концентрации, где цифры 1 и 2 относятся

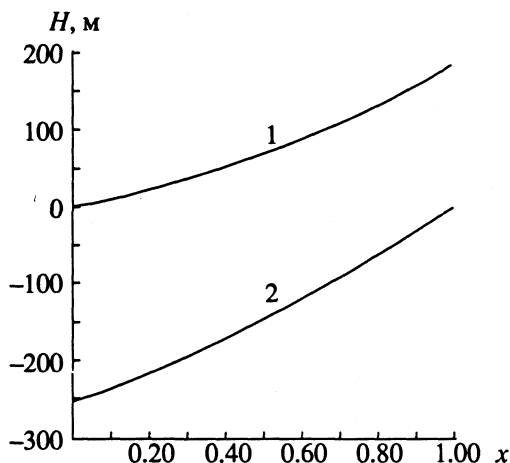


Рис. 1. Профиль концентрации для смеси ^3He – ^4He : 1 – для начальной (верхней) концентрации ^3He , равной нулю; 2 – для начальной (нижней) концентрации, равной единице.

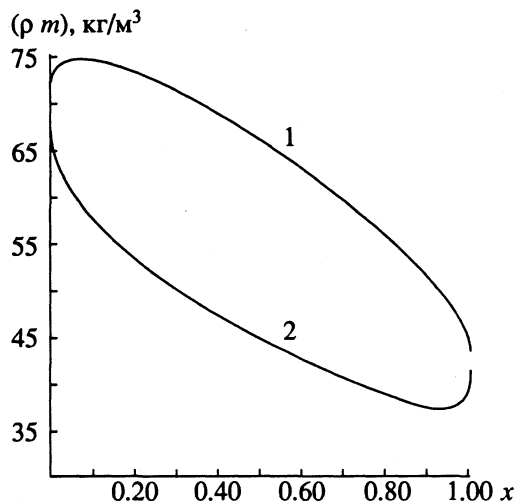


Рис. 2. Зависимости плотности от концентрации, соответствующие кривым рис. 1.

соответственно к первому и второму случаям интегрирования. Из первого рисунка видно, что высота H между дном и верхом исследуемой ячейки, необходимая для полного расслоения гелия-4 и гелия-3, может быть оценена простой формулой:

$$H = \Delta p_c / g \langle \rho m \rangle, \quad (7)$$

где Δp_c – разность критических давлений, а $\langle \rho m \rangle$ – средняя массовая плотность исследуемого флюида.

Из рис. 2 видно, что области гидростатической устойчивости ($d(\rho m)/dx < 0$) ограничены концентрациями $x > 0.073$ и $x < 0.936$, соответственно двум описанным выше случаям. Причины возникновения такой неустойчивости очевидны: охлаждение верхних слоев исследуемой ячейки, необходимое для сохранения температуры, равной критической (а также с целью ограничения разряжения флюида, характерного для гидростатического эффекта, что будет важно иметь в виду при описании смесей, имеющих критическую азеотропу), вызывает сильное сжатие флюида и тем самым увеличивает массовую плотность верхних слоев.

Как показали проведенные расчеты, описанную выше гидростатическую неустойчивость, при заданном профиле температуры, невозможно избежать, меняя начальные условия для системы уравнений (4), равно как и не удастся уменьшить область такой неустойчивости. Более того, какую бы начальную плотность не задать, кривая (рис. 2) асимптотически быстро выходит на кривую 1, если интегрирование проводить для возрастающих высот, и на кривую 2, для убывающих z . Так что формы кривых на рис. 2, как и указанные выше концентрации 0.073 и 0.936, являются пороговыми для смеси ^3He – ^4He .

Коротко можно отметить: если средняя концентрация гелия-3 больше 0.613 (что соответствует концентрации 0.073 на дне исследуемого сосуда постоянного сечения по высоте) и средняя плотность больше 61.1 кг/м^3 , можно выделить чистый гелий-3. Если средняя концентрация меньше 0.513, средняя плотность меньше 45.6 кг/м^3 , можно выделить чистый гелий-4. Минимальная высота сосуда для получения гелия-3 и гелия определяется из рис. 1 соответственно по кривой 1 как разности ординат, отвечающих концентрациям 1 и 0.073 ($H = 176.9 \text{ м}$) и по кривой 2 как разности ординат, соответствующих значениям x , равным 0.936 и 0 ($H = 232.4 \text{ м}$).

Аналогичные вычисления проведены для смеси CO_2 – C_2H_6 . На рис. 3 представлены две кривые, описывающие зависимость массовой плотности от мольной концентрации углекислого газа. Кривая 2 соответствует интегрированию системы (4) с начальными данными $z = 0$, $x = 0.72$ и ρ , равной плотности критической азеотропы, кривая 1 с данными $z = 0$, $x = 1.00$ и ρ , равной кри-

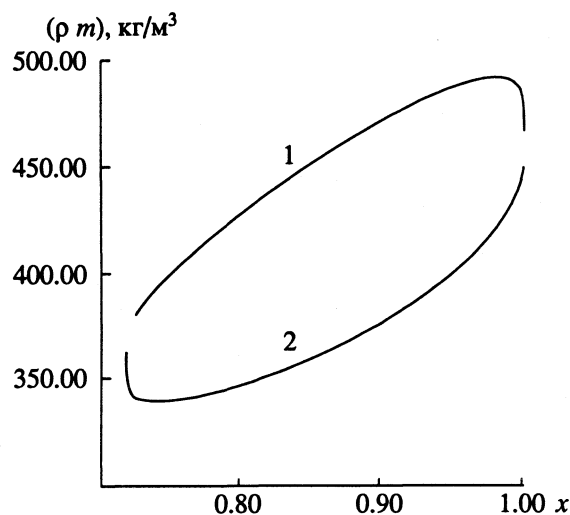


Рис. 3. Зависимости плотности от концентрации для смеси CO_2 – C_2H_6 : 1 – для начальной (верхней) концентрации CO_2 , равной 1.00; 2 – для начальной (нижней) концентрации, равной 0.72.

тической плотности углекислого газа. Из этого рисунка видно, насколько соответствует азеотропная смесь отдельному компоненту смеси. Для получения чистого углекислого газа (на дне) минимальная высота сосуда (“правильной” формы) должна быть $H = 265.1 \text{ м}$ и концентрация CO_2 наверху не менее 0.742 (или средняя концентрация не менее 0.867). Соответственно для получения “чистой азеотропной смеси” (наверху сосуда с высотой 216.7 м) средняя концентрация CO_2 должна быть меньше 0.847.

Получить этан методом, описанным выше, не удастся. Критическая температура смеси CO_2 – C_2H_6 проходит через минимум при $x \approx 0.6$, а критические плотность и давление возрастающие функции x [9]. Для концентраций ниже 0.6, создав критическое состояние на какой-то высоте ячейки, на высоте большей необходимо было бы увеличить температуру, чтобы она вновь соответствовала критической. В этих условиях плотность флюида, которая на новой высоте была бы меньше критической, станет еще меньше. Это в конце концов приведет к полному уходу от критического состояния и состояния смеси перестанут удовлетворять модели Леонга–Гриффитса. В этом случае мы бы имели процесс типа совмещенного гидростатического эффекта с дистилляцией, а это не может усилить разделение [8]. Следовательно, для бинарных азеотропных смесей с минимумом критической температуры мы никогда не сможем получить описанным выше способом легкую компоненту. Очевидно, если критическая температура проходит через максимум, то тогда не удастся получить тяжелую компоненту.

Рассмотрим поведение смеси ^3He – ^4He при условии линейного изменения температуры с высотой:

$$T = T_0 + kz, \quad (8)$$

где T_0 – критическая температура, соответствующая концентрации на высоте $z = 0$, а k – варьируемый параметр. Интересно сравнить поведение гелиевой смеси в этом случае с результатами предыдущих расчетов, в особенности на границе нарушения условия гидростатической устойчивости. На рис. 4 и 5 приведены кривые, показывающие профиль концентрации $x(z)$ и зави-

симость массовой плотности от концентрации для разных значений k . При этом в системе уравнений (4) начальными являются концентрация $x = 0.666$ и плотность $\rho = 18207$ моль/м³, соответствующая ординате кривой 1 рис. 2 при приведенной выше концентрации, пересчитанная в молярные доли.

Как видно из рис. 4, с увеличением k улучшается разделение смеси, вместе с тем (см. рис. 5) происходит смещение зоны устойчивых состояний в сторону больших x . Тем не менее значение $x = 1$ всегда лежит вне этой зоны. Подчеркнем, что кривая 4 (рис. 4), соответствующая градиенту температуры $x = -0.01$ К/м, является оптимальной для данных начальных k и ρ , в том смысле, что при больших градиентах нарушение устойчивости, как следует из рис. 5, происходит быстрее.

Расчеты с различными начальными условиями для уравнения (4) и линейным законом изменения температуры по высоте сосуда показали возможность заметного обогащения одного из компонентов смеси. Но выделить практически чистый компонент при этом не удастся. Это и есть основное отличие задачи с профилем температуры (8) от задачи с профилем (6).

Реализация критической температуры (по всей высоте ячейки), описанное выше, означает попадание температуры в область так называемого “широкого конуса”, который в плоскости T , x описывается соотношением [10]:

$$|\tau|^\gamma < \Gamma_0 x(1-x) \left| \frac{1}{R\rho_c T_c} \frac{dP_c}{dx} \right|^2, \quad (9)$$

где $\tau = (T - T_c(x))/T_c(x)$ – безразмерное отклонение температуры от критической, Γ_0 – амплитуда изотермической сжимаемости на критической изохоре, R – универсальная газовая постоянная, а γ – критический показатель. Задавая в смеси ^3He – ^4He в качестве температурного режима соотношение (9) в виде равенства, мы получили графики, аналогичные представленным на рис. 1 и 2. При этом максимальное отклонение координат точек новых кривых от описанных на этих рисунках было равно 1%.

Несомненно, процессы разделения бинарных растворов при реализации критической изотермы представляют самостоятельный интерес, однако наиболее естественно эти процессы возникают в следующей задаче. Пусть задана ячейка с постоянным поперечным сечением по высоте и теплоизолированная по бокам, при этом температура на торцах поддерживается равной критической, соответствующей концентрации на торцах. Если теплопроводность раствора в критической точке достаточно большая и быстро падает при отклонении от нее (как это имеет место в однокомпонентных флюидах), тогда, очевидно, в такой ячейке по всей высоте реализуется режим критической температуры (9). Ясно также, что

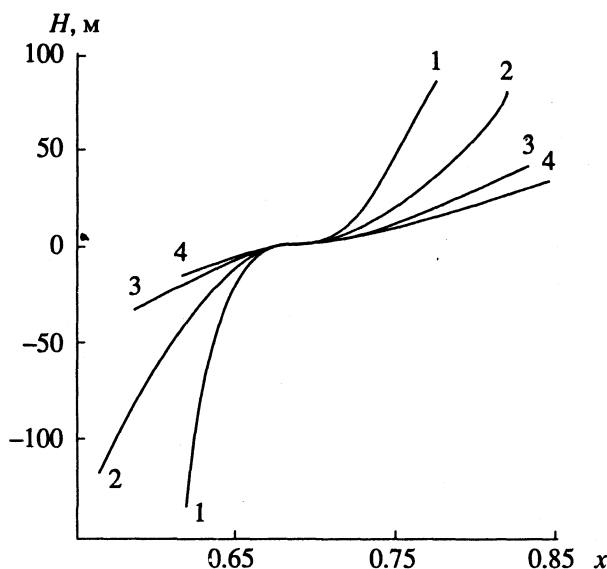


Рис. 4. Профиль концентрации для смеси ^3He – ^4He при $\alpha_T = 0.1$ и градиентах температуры (–К), равных: 1 – 10^{-3} ; 2 – 5×10^{-3} ; 3 – 8×10^{-3} ; 4 – 10^{-2} К/м.

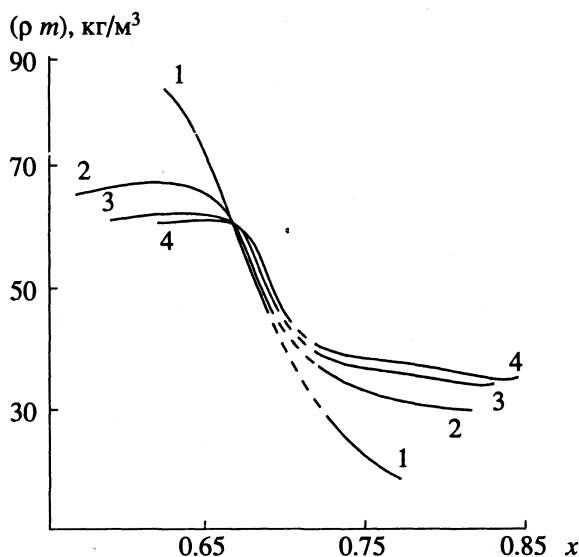


Рис. 5. Зависимости плотности от концентрации, соответствующие кривым рис. 4.

режим линейного изменения температуры, описанный выше, соответствует задаче с постоянной теплопроводностью.

Основные выводы этой работы можно сформулировать следующим образом.

В ячейке высотой $H = 176.9$ м, наполненной смесью ^3He – ^4He (в околокритическом состоянии) со средней концентрацией ^3He не менее 0.613 при условии, что температура по всей высоте сосуда равна критической, происходит вытеснение на верхний конец сосуда практически чистого гелия-3. В ячейке высотой 232.4 м со средней концентрацией гелия-3 менее 0.513 при аналогичном температурном режиме происходит осаждение чистого гелия-4. Эти же выводы, на наш взгляд, справедливы и для любых изотопозамещенных смесей (или смесей изомодификаций), у которых критические температура и давление легкой компоненты меньше, чем у тяжелой (так, что смесь воды и окиси дейтерия не может расслаиваться описанным способом).

Для аналогичных температурных режимов в смеси CO_2 – C_2H_6 со средней концентрацией CO_2 не менее 0.867 в сосуда высотой 265.1 м происходит осаждение чистого углекислого газа, однако невозможно выделить чистый этан. Это положение также общее для смесей с критической азеотропой: если в смеси критическое давление – монотонно убывающая функция концентрации легкой компоненты, а температура не есть монотонная кривая, тогда возможно выделение той компоненты смеси, со стороны которой монотонность критической температуры совпадает с монотонностью давления.

Создать указанный температурный режим может сам флюид, если температура на торцах сосуда равна критической. При этом теплопроводность смеси должна быть достаточно высокой в критической точке и быстро падать при удалении от нее. Следовательно, возникает актуальность дальнейшего теоретического исследования процессов теплопроводности. В свою очередь, эксперименты по расслоению смесей позволят независимым способом определять саму теплопроводность.

Авторы выражают благодарность М.А. Анисимову, Е.Е. Городецкому и С.Б. Киселеву за ценные дискуссии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воронель А.В., Гутерман М.Ш. // ЖЭТФ. 1965. Т. 48. С. 1433.
2. Chang R.F., Levelt-Sengers J.M.H. // J. Chem. Phys. 1983. V. 79(6). P. 368.
3. Гарсеванишвили Э.П. // Теплофизика высоких температур. 1991. Т. 29. № 3. С. 607.
4. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 6. Гидродинамика. М.: Наука, 1986. 736 с.
5. Leung S.S., Griffiths R.B. // Phys. Rev. 1973. V. 8A. P. 2670.
6. Chang R.F., Doiron T. // Int. J. Thermophys. 1983. V. 4. N. 4. P. 337.
7. Mistura L. // Il Nuovo Cimento. 1972. V. 12B. P. 35.
8. Гарсеванишвили Э.П. // Теплофизика высоких температур. 1992. Т. 30. № 3. С. 494.
9. Хазанова Н.Е., Леснеиская Л.С., Захарова А.В. // Хим. пром. 1966. Т. 44. С. 364.
10. Анисимов М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. М.: Наука, 1987. 272 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УПК 543.544.25:547.411

ЗАВИСИМОСТЬ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ УДЕРЖИВАНИЯ ПРОСТЕЙШИХ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ОТ ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК

© 1993 г. И. Г. Зенкевич, С. В. Конюхова, Б. Н. Максимов

Поступила в редакцию 01.04.92 г.

На примере простейших фторхлоруглеводородов показано, что нелинейное трехпараметровое уравнение общего вида $\lg I_x = a \lg T_{\text{кип}} + bA + c$ с высокой точностью применимо для расчета газохроматографических индексов удерживания (I_x) на различных сорбентах по значениям физико-химических констант, включая температуры кипения ($T_{\text{кип}}$) и любые свойства A , удовлетворяющие условию $\text{sign}(\partial A / \partial M) = \text{const}$, где M – молекулярные массы объединяемых в различные таксономические группы органических соединений. Показано также, что это же уравнение эффективно при решении обратной задачи – определения температур кипения различных соединений по хроматографическим данным.

“Классические” физико-химические константы органических соединений ($T_{\text{кип}}$, $T_{\text{пл}}$, n_D^{20} , d_4^{20} и др.) применимы для идентификации веществ только высокой степени чистоты [1]. Для компонентов сложных смесей, встречающихся в реальных аналитических задачах, такие данные непосредственно не могут быть использованы. В связи с этим особый интерес вызывает проблема привлечения подробных и хорошо систематизированных массивов физико-химических констант при газохроматографической и хроматомасс-спектрометрической идентификации с целью расчета параметров удерживания недоступных или ранее не охарактеризованных соединений [2, 3].

Экспериментальное определение газохроматографических индексов удерживания (I_x) основано на интерполяционных соотношениях общего вида

$$I_x = I_n + (I_{n+k} - I_n) \frac{f(t_x) - f(t_n)}{f(t_{n+k}) - f(t_n)}, \quad (1)$$

где t_x , t_n и t_{n+k} – времена удерживания анализируемого соединения и реперных n -алканов с постулируемыми для них индексами удерживания $I_n = 100n$ и $I_{n+k} = 100(n+k)$. В режиме программирования температуры наиболее строгой является система линейно-логарифмических индексов, для которой $f(t) = t + q \lg(t - t_0)$ [4, 5], t_0 – время удерживания несорбируемого газа.

Большинство известных способов полуэмпирического расчета величин I_x чаще всего базируется на применении корреляционных уравнений

общего вида с различными наборами переменных x_i (см. литературу, цитированную в [2, 3])

$$I_x = \sum a_i x_i + b. \quad (2)$$

Однако, если в число независимых переменных входит температура кипения, то применение подобных линейных уравнений недопустимо [3]. Это связано с принципиальной нелинейностью зависимостей $I_x(T_{\text{кип}})$ для представителей любых гомологических рядов и, прежде всего, самих реперных компонентов систем индексов удерживания. По этой причине удовлетворительная аппроксимация $I_x(T_{\text{кип}})$ в группах гомологов может быть достигнута только с помощью нелинейных трех- [3] или четырехпараметровых уравнений [6, 7]

$$\lg I_x = a \lg T_{\text{кип}} + bA + c, \quad (3)$$

где $T_{\text{кип}}$ – температура кипения, К; A – любое аддитивное свойство гомологов: молекулярные массы (M), молекулярные рефракции (MR_D), число атомов углерода в молекуле (n_C) и т.д.

$$I_i = a \exp(bT_{\text{кип}}) + cx_i + d, \quad (4)$$

где x_i , в соответствии с рекомендациями [6, 7], – молекулярные рефракции (MR_D), молярные объемы (V_m), топологические индексы связности (χ) и некоторые другие параметры.

Наборы коэффициентов a , b , c (уравнение (3)) или a , b , c , d (уравнение (4)) вычисляют методом наименьших квадратов по данным для гомологов с известными I_x . Полученные уравнения можно непосредственно использовать для расчета I_x соединений, отсутствующих в исходных массивах данных с точностью, сравнимой с межлабораторной погрешностью их определения [3]. При этом меньшее число коэффициентов в уравнении (3)

заставляет считать его более предпочтительным из-за упрощения вычислений и существенно меньшего количества соединений, данные о которых необходимы для надежной оценки коэффициентов этого уравнения.

Кроме гомологических рядов в классификации органических соединений выделяют иные таксономические единицы – вещества, различающиеся по степени замещения атомов водорода некоторыми базовыми соединениями на различные функциональные группы, в том числе атомы галогенов. К подобным галогенпроизводным принадлежат систематически не охарактеризованные параметрами удерживания фтор- и хлоруглеводороды даже с минимальным числом атомов углерода (1 - 3). Изучение таких соединений, включая разработку методов расчета их хроматографических характеристик по физико-химическим свойствам, актуально в связи с исследованиями озонобезопасных фторхлоруглеводородов (хладонов), а также их широким применением в промышленности [8]. Возможности же расчета величин I_x с помощью уравнений вида (3) для галогенпроизводных, отличающихся числом и природой атомов галогенов, неизвестны.

В настоящей работе обсуждаются вопросы расчета индексов удерживания простейших фтор- и хлорсодержащих органических соединений по значениям их физико-химических констант на стандартных и чаще всего применяемых для разделения низкокипящих веществ неполярных полимерных и полярных неорганических сорбентах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Массив данных по величинам I_x галогенпроизводных метанового и этанового рядов [9], синтезированных в НПО ГИПХ, получен на хроматографах “Цвет-530” и “Цвет-102” с пламенно-ионизационными детекторами и идентичными стеклянными колонками 2 м × 3 мм с Силипором 600 (0.16 - 0.20 мм, ЛаХема, ЧСФР) и Порапаком Q (0.15 - 0.20 мм, Серва, США). Расход газа-носителя (гелий) выбирали в диапазоне 20 - 30 мл/мин. Времена удерживания реперных и исследуемых компонентов измеряли в режимах программирования температуры от 50 до 200 - 250°C со скоростью 5 град/мин. Ввод газовых проб (10 - 100 мкл) осуществляли шприцами емкостью 50 мкл или 1 мл, жидких (0.1 - 1 мкл) – шприцем МШ 1М. В качестве реперных образцов использовали газообразные и жидкие смеси *n*-алканов C_1 – C_5 и C_5 – C_9 с независимым определением времен удерживания компонентов. При вычислении величин I_x параметр t_0 принимали равным нулю.

Расчет линейно-логарифмических индексов удерживания по экспериментальным данным, параметров корреляционных уравнений и величин I_x по этим уравнениям проводили на программ-

руемом интеграторе “Chromatopac C-R2AX” и персональном компьютере “CASIO PB 100”. В качестве источника данных по физико-химическим константам галогенсодержащих соединений использовали справочники [8, 10]; по атмосферным связевым рефракциям – монографию [11].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Фторсодержащие соединения имеют аномалии в свойствах, в том числе в хроматографических параметрах удерживания [9]. Так, например, температура кипения CF_4 значительно выше $T_{кип}$ метана (–128°C и –161.5°C), тогда как индексы удерживания меньше: $I_x = 88$ для Порапака Q (PQ) и $I_x = 93$ для Силипора 600 (S 600) (для метана $I_x = 100$ по определению систем индексов). Аналогичное соотношение величин $T_{кип}$ и I_x наблюдается для пары соединений C_2H_6 ($T_{кип} = -88.6^\circ C$) и C_2F_6 (–78.5°C), а I_x (Порапак Q) соответственно 200 и 151 ± 4 . Один лишь этот факт указывает на неприменимость любых двухпараметровых уравнений для описания зависимостей $I_x(T_{кип})$ в случае фторпроизводных. С другой стороны, существуют пары соединений с близкими значениями $T_{кип}$, но заметно отличающимися величинами I_x , например хладоны 152с и 143с: 10 - 11°C по данным [8, 10] и 347 ± 5 и 307 ± 6 (на Порапаке Q) соответственно. Приведенные факты показывают, что уравнения, применимые для оценки величин I_x фторпроизводных, помимо температур кипения, должны включать дополнительные характеристики этих веществ, которые позволили бы адекватно описать отмеченные аномалии.

Уравнение (3), отражающее зависимости $I_x(T_{кип}, A)$ в пределах гомологических рядов, включает аддитивный параметр $A = M, MR_D, n_C$ и др., позволяющий распространить его на достаточно большие группы гомологов, различающихся по составу на 6 - 10 атомов углерода [3]. Это же уравнение применимо для характеристики соединений, отличающихся на гомологическую разность CF_2 , в частности перфторалканы C_nF_{2n+2} . Для массива данных по $I_x(PQ)$ коэффициенты уравнения (3) при $A = n_C$ составляют $a = 2.04290$, $b = -2.0785 \times 10^{-3}$, $c = -2.47256$, а для $I_x(S 600)$ – $a = 2.18242$, $b = -8.6089 \times 10^{-3}$, $c = -2.73217$. В ряду гомологов от CF_4 ($T_{кип} = -128^\circ C$) до C_8F_{18} (+104°C) средние ошибки расчета индексов составляют 2 и 6 соответственно.

Для галогенпроизводных с одним и тем же числом атомов углерода, но разным количеством атомов галогенов классификация по принципу гомологии невозможна. Следовательно, теоретически необходима замена перечисленных выше параметров A в уравнении (3) на величины, непосредственно не связанные с положением конкретных соединений в соответствующих гомологических рядах.

Из многочисленных величин, применявшихся ранее при расчете I_x с помощью линейных корреляционных соотношений вида (2) (см. литературу, цитированную в [2, 3]), следует отметить удельную фракцию $r_D = MR_D/M$. Этот параметр пропорционален удельной электронной поляризуемости молекул и, следовательно, характеризует органические соединения без связи с их положением в гомологических рядах. При этом значения r_D могут быть вычислены как по физико-химическим

константам вещества $r_D = (1/d)(n_D^2 - 1)/(n_D^2 + 2)$ (d – плотность, n_D – показатель преломления при одинаковой температуре), так и связевым, групповым или атомным инкрементам с помощью известных аддитивных схем [11]. Существенным преимуществом величин r_D , так же как и MR_D , является относительно слабая зависимость от температуры, так как изменения $n_D(T)$ и $d(T)$ в значительной степени компенсируются. Не удовлетворяет этому критерию такой параметр, как мольный объем $V_m = M/d$, использованный в работах [6, 7]. Применимость такой характеристики конденсированных фаз, вычисленной по величине d_4^{20} , для паров веществ при реальных температурах хроматографического анализа фактически остается необоснованной.

Таким образом, при наличии в уравнении вида (3) параметра A , не связанного с положением соединения в гомологическом ряду, открывается возможность расчета величин I_x ранее не изученных соединений, образующих группы структурных аналогов при последовательной замене атомов водорода в углеводородах на галогены или одного галогена на другой. В настоящей работе рассмотрены преобразования состава типа $H \rightarrow F$, $H \rightarrow Cl$ и $F \rightarrow Cl$.

Проверка предлагаемого принципа расчета величин I_x любых фтор- и хлорсодержащих соединений подтверждает его эффективность. Так, например, в ряду $CH_4 \rightarrow \dots \rightarrow CF_4$ при $A = r_D$ (по

связевым рефракциям Фогеля [11]) индекс удерживания любого фторметана может быть вычислен по данным для остальных веществ:

$CH_4 - xF_x$	CH_4	CH_2F_2	CHF_3	CF_4
$-T_{кип}, ^\circ C$	161.5	52	83	128
r_D	0.419	0.120	0.086	0.065
$I(PQ)$	100	180 ± 8	154 ± 4	88

Параметры уравнения: $a = 1.5523$, $b = 0.61292$, $c = -1.4369$. Для контрольного соединения CH_3F ($T_{кип} = -79^\circ C$, $r_D = 0.190$) вычисленное по уравнению (3) значение I_x равно 170, экспериментальная величина 173 ± 5 .

Таким образом, уравнение (3) при $A = r_D$ адекватно описывает отмеченные выше аномалии величин I_x и $T_{кип}$ фторпроизводных, а вычисленные значения I_x соответствуют интервалам $I_{эксп} \pm S_I$, отражающим межлабораторную погрешность их определения. Особенность этого уравнения состоит в том, что второе слагаемое bA является необходимой, но относительно малой поправкой к первому, определяющему принципиальную нелинейность ($a \neq 1$) зависимости $I_x(T_{кип})$ [3]. Оказывается, что в качестве параметра A кроме удельных рефракций можно использовать другие свойства галогенпроизводных, удовлетворяющие критерию $\text{sign}(\partial A/\partial M) = \text{const}$, где M – молекулярные массы веществ, объединяемых в рассматриваемые таксономические группы. Постоянство знака функции sign означает, что при любых преобразованиях состава типа $H \rightarrow F$, $H \rightarrow Cl$ или $F \rightarrow Cl$ значения A должны только убывать или только возрастать. Это позволяет использовать в уравнении (3) такие характеристики галогенпроизводных, как M , MR_D , общее число атомов водорода или галогенов в молекуле (n_H , n_F , n_{Cl}) и даже простейшие монотонные функции параметров, например $1/M$ или даже $\lg M$. Недопустимо применение свойств с $\partial A/\partial M = 0$, например, $n_C = \text{const}$, так как при этом коэффициенты уравнения (3) не

Таблица 1. Аппроксимация индексов удерживания на Пирапаке Q соединений ряда $C_2F_6 \rightarrow C_2H_5F \rightarrow \dots \rightarrow C_2F_6$ по уравнению (3) при различных параметрах A (в скобках приведены числовые символы хладонов)

Параметр	C_2H_6	C_2H_5F	$C_2H_4F_2$		$C_2H_3F_3$		$C_2H_2F_4$		C_2HF_5	C_2F_6
		(161)	(152)	(152a)	(143)*	(143a)	(134)	(134a)*	(125)*	(116)
$T_{кип}, ^\circ C$	-88.6	-37.7	10	-24.7	10	-47.6	-26	-22.5	-45	-78.5
M	30	48	66	66	84	84	102	102	120	138
MR_D^{**}	11.35	11.12	10.88	10.88	10.64	10.64	10.41	10.41	10.17	9.94
r_D^{**}	0.378	0.232	0.165	0.165	0.127	0.127	0.102	0.102	0.085	0.072
$I_x(PQ)$	200	275	347 ± 5	277 ± 5	307 ± 6	233 ± 2	261 ± 2	284 ± 9	236 ± 1	151 ± 4

* Соединения, для которых во всех случаях отмечены наибольшие отклонения экспериментальных значений ΔI от рассчитанных.

** Значения MR_D и r_D вычислены по связевым рефракциям Фогеля [11], $R_{C-F} = 1.44 \text{ см}^3/\text{моль}$.

Таблица 2. Вычисленные значения величин I_x при различных значениях A (см. табл. 1)

Параметр A	C_2H_6	C_2H_5F	$C_2H_4F_2$		$C_2H_3F_3$		$C_2H_2F_4$		C_2HF_5	C_2F_6	$ \Delta I_x $
		(161)	(152)	(152a)	(143)	(143a)	(134)	(134a)	(125)	(116)	
M	198	274	347	284	331	234	257	263	218	163	9
r_D	201	269	350	278	337	225	259	265	221	164	10
$1/M$	201	269	350	278	337	225	259	265	221	164	10
$lg M$	199	273	349	281	334	230	257	263	219	164	10
MR_D	198	274	347	284	331	234	257	263	218	163	9
n_F	198	274	347	284	331	234	257	263	218	163	9
n_H	198	274	347	284	331	234	257	263	218	163	9

Примечание. При $A = M$, lgM и n_F коэффициенты b в уравнении (3) отрицательны; в остальных случаях $b > 0$. Без учета хладонов 143, 134a и 125 (см. примечание к табл. 1) средняя ошибка аппроксимации индексов удерживания хладонов $|\Delta I|$ уменьшается до 4.

могут быть вычислены методом наименьших квадратов.

В табл. 1, 2 приведены некоторые результаты аппроксимации индексов удерживания фторэтанов ряда $C_2H_6 \rightarrow \dots \rightarrow C_2F_6$ (10 соединений, включая три пары изомеров хладонов 152, 143 и 134) с помощью уравнения (3) при различных параметрах A . Практически во всех случаях отмечено хорошее соответствие экспериментальных и вычисленных значений. Наибольшие отклонения наблюдаются для хладонов 143, 134a и 125 (до 14 - 21 ед. индекса), что однако, допустимо при использовании насадочных колонок. Одной из возможных причин этого могут быть неточности в литературных данных по температурам кипения этих веществ [8, 10].

Применимость уравнения вида (3) для расчета величин I_x не только в пределах гомологических рядов, но и других таксономических групп органических соединений, удовлетворяющих критерию $sign(\partial A/\partial M) = const$, имеет важное практическое значение. Становится возможным расчет I_x любых фторхлоруглеводородов и использование этих данных в качестве аналитических параметров при газохроматографической идентификации. В табл. 3 приведены результаты расчета I_x некоторых хладонов по уравнению (3) при $A = r_D$ и их сопоставление с экспериментальными данными для разных сорбентов ($X \leftrightarrow Y$ - варьируемые атомы в группе аналогов). Полярный Силипор 600 характеризуется селективным удерживанием соединений, имеющих сильно поляризованные связи C-H [9], поэтому при формировании групп галогенсодержащих аналогов недопустимо варьировать число атомов водорода в молекулах. В этом случае можно использовать только преобразования состава типа $F \rightarrow Cl$ или объединять гомологи, различающиеся на фрагмент CF_2 . Однако даже при таких ограничениях средние ошибки расчета индексов на Силипоре 600 в два раза

Таблица 3. Результаты расчета индексов удерживания некоторых фтор- и хлорпроизводных C_1 и C_2 по данным для их галогенсодержащих аналогов по уравнению (3) при $A = r_D$ на Поралаке Q (I) и Силипоре 600 (II)

Соединение		X ↔ Y	I _x ^{***}	
			расчет	опыт
I				
CF ₄	(14)	F ↔ Cl	87	88
		CF ₂ [*]	77	
CH ₃ F	(41)	H ↔ F	164	173 ± 5
C ₂ F ₆	(116)	F ↔ Cl	147	156 ± 5
		CF ₂	159	
C ₂ H ₅ F	(161)	H ↔ F	269	275
CH ₃ CHFCI	(151a)	H ↔ Cl	406	405
CHCl ₂ CHCl ₂		F ↔ Cl	834	836
C ₂ HCl ₅		F ↔ Cl	921	905
CH ₂ FCFCI ₂	(132a)	F ↔ Cl	534	—**
		H ↔ Cl	523	
CHFCICHFCl (132c)		F ↔ Cl	540	—
		H ↔ Cl	554	
II				
CF ₄	(14)	F ↔ Cl	104	93
		CF ₂	79	
CHF ₃	(23)	F ↔ Cl	284	280
CCl ₄		F ↔ Cl	669	650
C ₂ F ₆	(116)	CF ₂	164	180

* Указание фрагмента CF_2 соответствует расчету по уравнению (3) для гомологических рядов с соответствующей гомологической разностью.

** При отсутствии экспериментальных данных критерием правильности результатов расчета следует считать совпадение значений, вычисленных разными способами.

*** $|\Delta I| = 6$ и 13 для I и II соответственно.

Таблица 4. Аппроксимация индексов удерживания хлорбензолов на стандартных неполярных полидиметилсилоксановых (I) и полярных полиэтиленгликолевых неподвижных фазах (II) по уравнению (3) при $A = n_{Cl}$

Соединение	$T_{кип}, ^\circ C$	I		II	
		опыт	расчет	опыт	расчет
Бензол	80.1	657 ± 9	658	958 ± 16	962
Хлорбензол	131.7	839 ± 13	839	1250 ± 24	1227
1,2-Дихлорбензол	180.4	1031 ± 12	1029	1480 ± 24	1488
1,3-Дихлорбензол	173.0	1005 ± 10	1000	1428 ± 11	1435
1,4-Дихлорбензол	174.2	1009 ± 12	1005	1444 ± 20	1444
1,2,3-Трихлорбензол	218.5	1196 ± 16	1193	1706 ± 29	1678
1,2,4-Трихлорбензол	213	1166 ± 18	1170	1632 ± 19	1637
1,3,5-Трихлорбензол	208.5	1130 ± 20	1152	1554 ± 30	1604
1,2,4,5-Тетрахлорбензол	240	1308 ± 12	1296	1765 ± 28	1740

Примечание. Для I – коэффициенты уравнения $a = 1.71580$, $b = 0.004113$, $c = -1.55409$; для II – $a = 2.21037$, $b = -0.025250$, $c = -2.64897$.

больше, чем на неполярном Порапаке Q (13 и 6 соответственно).

Предлагаемый способ расчета величин I_x в отличие от других аддитивных схем вычисления индексов удерживания, допускает возможность контроля правильности результатов. Критерием проверки служит совпадение значений I_x одних и тех же веществ, вычисленных по данным для разных наборов галогенсодержащих аналогов (ср. величины I_x для хладонов 132a, 132c в табл. 3).

Можно полагать, что уравнение (3), справедливое для фторпроизводных в газоадсорбционном варианте хроматографического анализа, окажется применимым для расчета величин I_x других групп галогенсодержащих веществ на любых неподвижных фазах. Действительно, многочисленные примеры согласуются с таким выводом. В табл. 4 сопоставлены экспериментальные рандомизованные индексы удерживания бензола и хлорбензолов $C_6H_6 \rightarrow C_6H_5Cl \rightarrow \dots C_6H_2Cl_4$ на стандартных неполярных полидиметилсилоксановых и полярных полиэтиленгликолевых неподвижных фазах (о принципах статистической обработки литературных данных по индексам см. [3]) с величинами, аппроксимированными по уравнению (3) при $A = n_{Cl}$. Во всех случаях экспериментальные и расчетные значения I_x совпадают в пределах $\pm S_r$, причем средние отклонения

$| \Delta I |$ составляют для фаз этих типов 6 и 17, что существенно меньше средних стандартных отклонений экспериментальных данных (14 и 22 соответственно).

Существование уравнения, связывающего экспериментально определяемые величины I_x , простейшие структурные параметры молекул органических соединений и их температуры кипения, позволяет предложить новый способ решения одной из важных физико-химических задач – косвенной оценки температур кипения. Существующие методы расчета $T_{кип}$ [12, с. 52; 13, гл. 3] на основе аддитивных схем характеризуются низкой точностью и на практике применяются только в качестве грубых приближений. Использование уравнения, непосредственно следующего из формулы (3), позволяет повысить точность оценки $T_{кип}$ до $0.5 - 2^\circ C$

$$\lg T_{кип} = a^{-1}(\lg I_x - bA - c). \quad (5)$$

При этом возможна простая оценка погрешности результатов

$$S_T = T_{кип} S_I / a I_x. \quad (6)$$

Так, например, оценка температуры кипения CH_3F по данным для CH_4 , CH_2F_2 , CHF_3 и CF_4 и их индексам удерживания на Порапаке Q при $A = r_D$, $I_x(CH_3F) = 173 \pm 5$, $r_D = 0.190$ и указанных выше коэффициентах уравнений (3) и (5) дает значение $T_{кип} = -77.1 \pm 1.4^\circ C$, которое в пределах $\pm 2S_T$ совпадает с экспериментальной величиной, равной $-79^\circ C$ [8, 10], измеренной с неопределенной погрешностью. В качестве другого примера соединения с неизвестной $T_{кип}$ при атмосферном давлении может быть рассмотрен пентахлорбензол со значениями I_x на фазах, представленных в табл. 3, равными 1504 ± 14 и 1978 ± 30 соответственно. По данным для неполярных фаз оценка $T_{кип}$ пентахлорбензола составляет $283.4 \pm 1.5^\circ C$, а по независимому набору I_x на полярных фазах $285.1 \pm 2.0^\circ C$. Взвешенное среднее этих результатов равно $284.0 \pm 1.2^\circ C$.

Таким образом, ранее предложенное [3] уравнение для расчета хроматографических параметров удерживания органических соединений по значениям их физико-химических констант применимо не только в пределах гомологических рядов, но и других таксономических групп. На основе этого же уравнения возможно решение обратной задачи – определения температур кипения веществ по хроматографическим данным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ревельский И.А., Караваева В.Г., Костяновский Р.Г. и др. // Завод. лаб. 1987. Т. 53. № 11. С. 29.
2. Зенкевич И.Г., Кузнецова Л.М. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 315. № 4. С. 881.

3. *Zenkevich I.G., Kuznetsova L.M.* // Collect. Czech. Chem. Commun. 1991. V. 56. N. 10. P. 2042.
4. *Зенкевич И.Г.* // Журн. аналит. химии. 1984. Т. 39. № 7. С. 1297.
5. *Zenkevich I.G., Ioffe B.V.* // J. Chromatogr. 1988. V. 439. P. 185.
6. *Heberger K.* // Chromatographia. 1990. V. 29. N. 7/8. P. 375.
7. *Heberger K.* // Anal. Chim. Acta. 1989. V. 223. P. 161.
8. *Максимов Б.Н., Барабанов В.Г., Серушкин И.Л. и др.* Промышленные фторорганические продукты. Справочник. Л.: Химия, 1990. 464 с.
9. *Зенкевич И.Г., Конюхова С.В.* // Вестн. СПбГУ. Сер. физ.-хим. 1992. В. 1 (№ 4). С. 66.
10. *Ловлейс А., Роуч Д., Постельник У.* Алифатические фторсодержащие соединения. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 346 с.
11. *Иоффе Б.В.* Рефрактометрические методы химии. 2-е изд. Л.: Химия, 1974. 400 с.
12. *Рид Р., Шервуд Т.* Свойство газов и жидкостей. Пер. с англ. Л.: Химия, 1971. 704 с.
13. *Столяров Е.А., Орлова Н.Г.* Расчет физико-химических свойств жидкостей. Л.: Химия, 1976. 112 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЕНИЛСОДЕРЖАЩИХ МЕТАКРИЛАТНЫХ ПОЛИМЕРОВ

© 1993 г. Н. П. Платонова*, О. Г. Татаурова*,
Р. А. Булгакова*, И. Градил**, Ф. Швец**

* Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

** Академия наук Чехии, Институт макромолекулярной химии, Прага

Поступила в редакцию 30.11.92 г.

Изучены газохроматографические свойства полимеров с фенильными и бензильными группами в боковых цепях. Методами Роршайндера и линейного разложения газохроматографических параметров оценена их полярность. Проанализированы вклады различных типов межмолекулярных взаимодействий в удерживание органических молекул разных классов.

Широкое распространение для изучения сорбционных свойств полимерных сорбентов получил метод обращенной газовой хроматографии [1]. В работах [2 - 4] нами изучались газохроматографические свойства метакрилатных полимеров, содержащих в боковых цепях алкильные функциональные группы. В настоящей работе исследованы метакрилатные полимеры с фенилсодержащими функциональными группами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимеры были получены на основе сополимера 2,3-эпоксипропилметакрилата (2,3-ЭПМА) –

Таблица 1. Значения коэффициентов b уравнения удерживания веществ разных классов на изученных образцах

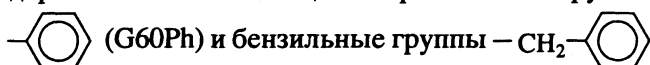
Образец	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
G60	1.8	–	–	1.7	–	1.7	1.8	1.3
G60Bz	2	2.05	2	2.1	2	2	2	1.1
G60Ph	2.5	2.2	2.4	2.2	2.3	2.4	2.4	1.5

Обозначения: I – алканы, II – алкены, III – эфиры, IV – ароматические углеводороды, V – ацетаты, VI – кетоны, VII – спирты, VIII – нитросоединения.

Таблица 2. Коэффициенты линейного разложения индексов удерживания и полярности исследуемых образцов

Сорбент	C_0	K_1	K_2	K_3	K_4	K_5	P	P_p
G60	–	125	42	39	29	11	2.33	14.87
G60Bz	0.989	137	52	46	17	86	2.19	12.73
G60Ph	0.171	143	64	58	27	94	2.93	16.52

60% и этилендиметакрилата (ЭДМА) – 40% и содержали в боковых цепях фенильные группы



(G60Bz). Удерживание различных классов органических веществ изучалось на хроматографе Цвет-530 с пламенно-ионизационным детектором при 150°C. Скорость газа-носителя (гелия) составляла 25 мл/мин. Длина стеклянной колонки 0.8 м, внутренний диаметр 1 мм. Полярность полимеров оценивалась методами Роршайндера и линейного разложения газохроматографических параметров (ЛРГП) [5, 6]. Изучалось удерживание органических веществ различных классов: алканов, алкенов, ароматических углеводородов, спиртов, кетонов, простых и сложных эфиров, нитроалканов, хлорметанов и пиридина. Для них рассчитывались удельные удерживаемые объемы (V_g), изменения свободной энергии ($-\Delta F$) и индексы удерживания Ковача (R/I).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Так же как для исходного сополимера 2,3-ЭПМА–ЭДМА, для фенилсодержащих полимеров зависимости $-\Delta F$ от числа углеродных атомов в молекуле сорбата линейны ($-\Delta F = a + bn$) для всех веществ, кроме спиртов. Для метанола наблюдается отклонение от линейной зависимости. В табл. 1 приведены значения коэффициента b , являющегося мерой вклада дисперсионных взаимодействий при удлинении молекулы сорбата на CH₂-группу, для веществ разных классов при адсорбции их на исходном G-60 [3] и фенилсодержащих полимерах. На изученных образцах коэффициенты b приблизительно одинаковы для гомологических рядов хроматографируемых ве-

ществ, за исключением нитроалканов. По-видимому, только сильнополярная нитрогруппа оказывает заметное влияние на изменение вклада дисперсионных взаимодействий при адсорбции веществ на слабо- и среднеполярных сорбентах. Наибольший вклад дисперсионных взаимодействий CH_2 -группы наблюдается на фенилсодержащем образце ($b = 2.3$), наименьший – на исходном сополимере ($b = 1.8$).

В табл. 2 приведены концентрация функциональных групп, значения коэффициентов уравнения линейного разложения индексов удерживания, характеризующие способность сорбента к определенным типам межмолекулярных взаимодействий (ММВ) и полярность полимеров, определенная методами ЛРГП (P) и Роршайдера (P_p). Значения коэффициентов K_1 , так же как и коэффициентов b , свидетельствуют о том, что наибольшей способностью к дисперсионным взаимодействиям обладает полимер с фенильными группами. Он же является наиболее полярным из сравниваемых полимеров за счет возросшей способности к ориентационному взаимодействию и электронодонорной способности, что вызвано наличием групп с повышенной электронной плотностью – ароматических колец. Несмотря на большую концентрацию функциональных групп, полимер с бензильными группами проявляет меньшую способность к специфическим взаимодействиям, его электроноакцепторная способность меньше, чем у исходного полимера.

В табл. 3 приведены вычисленные методом ЛРГП значения вкладов различных типов межмолекулярных взаимодействий в индексы удерживания веществ ряда Роршайдера. Во всех случаях преобладает дисперсионное взаимодействие. Вторым по величине в случае спиртов является электронодонорное взаимодействие, причем его вклад несколько больше в случае молекулы с более короткой углеводородной частью ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). В случае кетона и нитрометана значительный вклад в удерживание вносит ориентационное взаимодействие, а в случае пиридина – электроноакцепторное. Для всех веществ вклад в удерживание дисперсионных взаимодействий несколько больше в случае образца с бензильными группами, хотя абсолютная величина энергии дисперсионного взаимодействия больше для образца с фенильными группами. Энергии специфических взаимодействий, так же как величины вклада этих взаимодействий в удерживание молекул, несколько больше в случае фенилсодержащего образца, что коррелирует с его наибольшей полярностью, оцененной методами Роршайдера и ЛРГП (табл. 2).

Большая полярность фенилсодержащего образца подтверждается результатами исследования полимеров методом ИК-спектроскопии (рис. 1). Для фенилсодержащего полимера наблюдается

уширение и увеличение интегральной интенсивности (в 1.3 раза) полосы в области $3150 - 3700 \text{ см}^{-1}$. Это свидетельствует об образовании большего числа водородных связей, т.е. о большей активности функциональных гидроксильных групп фенилсодержащего полимера.

В табл. 4 приведено сравнение селективности изученных фенилсодержащих полимеров к изо-

Таблица 3. Вклады (в единицах индексов) различных типов ММВ в удерживание веществ

Вещества	Образец	I	II	III	IV
EtOH	G60Bz	321(49)	77(12)	161(25)	90(14)
	G60Ph	328(44)	91(12)	192(26)	138(18)
BuOH	G60Bz	525(62)	75(9)	158(19)	90(10)
	G60Ph	531(56)	86(9)	188(20)	139(15)
$\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$	G60Bz	480(62)	211(28)	0(0)	80(10)
	G60Ph	486(57)	248(29)	0(0)	123(14)
MeNO_2	G60Bz	395(49)	324(40)	0(0)	93(11)
	G60Ph	401(43)	382(42)	0(0)	143(15)
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	G60Bz	648(69)	130(14)	0(0)	158(17)
	G60Ph	653(62)	153(15)	0(0)	243(23)

Примечание. В скобках указаны значения в %. Типы ММВ: I – дисперсионные, II – ориентационные + индукционные, III – электронодонорные, IV – электроноакцепторные.

Таблица 4. Индексы удерживания различных веществ при 150°C

Вещество	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	Образец	
		G60Ph	G60Bz
C_8H_{18}	124.7	800	800
изо- C_8H_{18}	117.6	715	732
2,2,4- $(\text{CH}_3)_3\text{C}_5\text{H}_9$	99.2	715	730
BuOH	117.5	952	846
изо-BuOH	106.5	914	788
трет-BuOH	82.8	802	675
EtOH	78.4	743	663
$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	77.1	810	706
CCl_4	76.8	778	711
$\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$	79.5	644	733
C_6H_6	80.1	832	736
CH_3CN	81.6	843	765
цикло- C_6H_{12}	81.4	705	650
PrOH	97.8	849	737
n- C_5H_{12}	98.4	700	700
CH_3NO_2	101	904	842
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	100.8	972	837

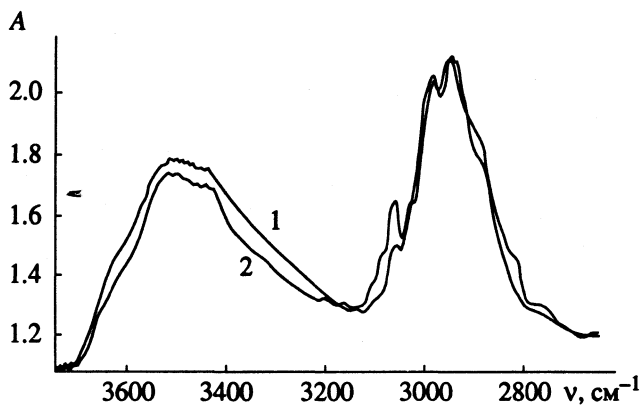


Рис. 1. ИК-спектры фенил- (1) и бензилсодержащего (2) образцов.

мерным соединениям и веществам с близкой температурой кипения. Видно, что в каждой подгруппе сравниваемых соединений лучшее разделение

возможно на образце с фенилсодержащими группами; вероятно, это обусловлено большими абсолютными значениями энергий различных типов межмолекулярных взаимодействий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нестеров В.А. Обращенная газовая хроматография полимеров. М.: Наука, 1987. С. 180.
2. Hradil J., Svec F., Platonova N.P. et al. // J. Chromatogr. 1989. V. 469. P. 143.
3. Белякова Л.Д., Платонова Н.П., Градил И., Швец Ф. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. С. 2274.
4. Ларионов О.Г., Петренко В.В., Платонова Н.П. и др. // Там же. 1991. Т. 65. С. 1671.
5. Larionov O.G., Petrenko V.V., Platonova N.P. // J. Chromatogr. 1991. V. 537. P. 295.
6. Larionov O.G., Petrenko V.V., Platonova N.P. // Ibid. 1991. V. 552. P. 31.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.422.27:541.572.52

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ МЕДИ(II) С ВОДОЙ, АММИАКОМ
И ЭТИЛЕНДИАМИНОМ В ПЕРФТОРИРОВАННЫХ
СУЛЬФОКАТИОНИТОВЫХ МЕМБРАНАХ ПО ДАННЫМ
ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

© 1993 г. С. А. Чижанов, В. И. Волков, А. В. Воробьев, В. В. Валуев

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

Поступила в редакцию 26.11.92 г.

Методом ЭПР показано, что комплексообразование ионов меди(II) с водой, аммиаком и этилендиамином в перфторированных сульфокатионообменных мембранах аналогично комплексообразованию в растворах соответствующих растворителей, однако имеет ряд особенностей. В частности, впервые установлено, что замещение лигандов, расположенных в экваториальной плоскости координационного октаэдра иона Cu^{2+} , идет только в направлении спектрохимического ряда, в то время как замещение аксиальных лигандов может проходить в направлении, обратном спектрохимическому ряду, вследствие слабой σ -связи с ионом меди(II). На основании полученных данных сделано предположение о возможном транспорте аммиака через перфторированную сульфокатионитовую мембрану в Cu^{2+} -форме по координационным сферам противоионов.

Ионообменные мембраны продемонстрировали широкие возможности для выделения из газовых смесей таких газов, как NH_3 [1], CO_2 [2]. Среди ионообменных газоразделительных мембран большой интерес представляют мембраны на основе перфторированного сополимера, характеризующегося высокой химической и термической стойкостью, а также возможностью формования полых волокон из этого полимера, что может обеспечить высокую компактность газоразделительных аппаратов. Как известно [1 - 3], использование ионообменных мембран для высокоселективного переноса NH_3 , CO_2 связано со специфическим взаимодействием молекул указанных газов в полимерной матрице с подвижным "переносчиком" (для NH_3 - с ионом H^+ , для CO_2 - с катионом этилендиамина).

Перенос NH_3 через гидролизованые полые волокна из перфторированного сополимера в значительной степени зависит от влагосодержания мембран [1], которое уменьшается с увеличением температуры и приводит к снижению потока переносимого аммиака. Для разработки высокотемпературных способов выделения NH_3 при пониженном влагосодержании мембран представляет интерес изучение трансмембранного переноса NH_3 через перфторированные сульфокатионообменные мембраны в ионных формах переходных металлов (например, Cu^{2+} -форма). Эти мембраны характеризуются довольно высокой растворимостью NH_3 за счет образования медно-аммиачных комплексов, и с ростом температуры увеличивается скорость обмена лигандов с молекулами аммиака, не входящими в координационные сферы аммиачных комплексов меди(II).

Таким образом, можно рассчитывать, что при повышенных температурах будет обеспечена высокая селективная проницаемость аммиака. Для выявления оптимальных условий модификации мембран и организации трансмембранного переноса аммиака необходимо изучение состояния комплексов меди(II) с аммиаком в перфторированной полимерной матрице. Данные по состоянию и подвижности указанных комплексов имеют важное значение для разработки эффективных мембранных способов переработки медно-аммиачных солей.

Как известно, увеличение растворимости CO_2 в мембране может достигаться за счет обратимой химической реакции с молекулами этилендиамина, введенными в матрицу мембраны. Возможны различные способы введения молекул этилендиамина и их фиксации в матрице мембраны, например в виде комплексов Cu^{2+} с этилендиамином. Результаты изучения состояния комплексов в полых волокнах позволят целенаправленно модифицировать эти волокна с целью придания им высокой селективной проницаемости для CO_2 .

Информация о комплексообразовании ионов Cu^{2+} , находящихся в качестве противоионов в перфторированных сульфокатионитовых мембранах оказывается полезной при изучении транспорта газов через мембраны. Комплексообразование меди(II) в ионообменных мембранах, в частности перфторированных, отличается от комплексообразования иона Cu^{2+} в растворах соответствующих растворителей и имеет ряд особенностей.

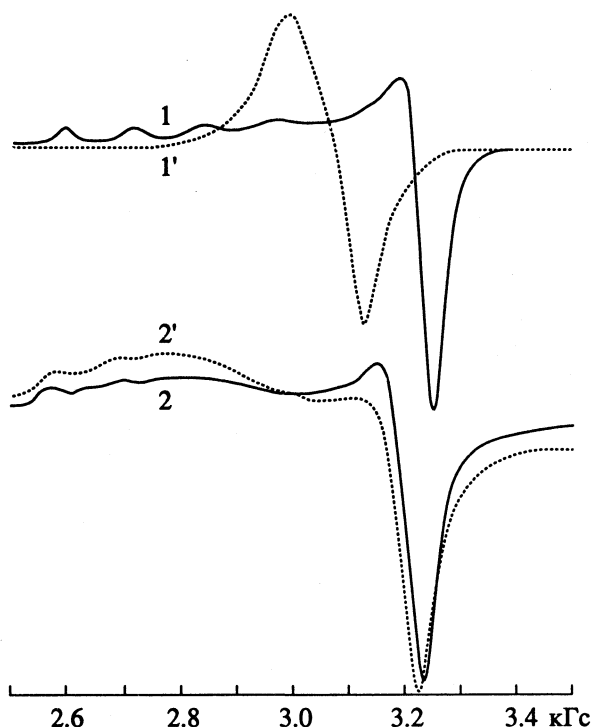


Рис. 1. Спектры ЭПР Cu^{2+} в полых волокнах с 10%-ным содержанием меди(II) при 77 К (1, 2) и при комнатной температуре (1', 2'); 1, 1' – насыщенные водой, 2, 2' – высушенные в вакууме при 100°C в течение 4 ч.

В настоящей работе методом ЭПР изучены особенности комплексообразования ионов Cu^{2+} , введенных в качестве противоионов в перфторированные сульфокатионообменные полые волокна, с водой, аммиаком и этилендиамином. Для сравнения и большей общности результатов часть экспериментов была нами продублирована на перфторированных сульфокатионообменных мембранах в виде пленок.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными для приготовления образцов были негидролизированные полые волокна из перфторированного сополимера. Гидролиз проводили в морфолине при комнатной температуре [4]: волокон – в течение 72 ч, пленок – в течение 48 ч, затем проводили два цикла кондиционирования (4 ч в 1 н. HCl , 2 ч в H_2O , 4 ч в 1 н. NaOH , 2 ч в H_2O), переводили в H^+ -форму в 1 н. HCl и отмывали водой. Измерения обменной емкости полых волокон и пленок методом кислотно-щелочного титрования дают одинаковую в пределах ошибки величину 0.77 ± 0.10 мг-экв/г. В Cu^{2+} -форму волокна переводили в 1М водном растворе CuCl_2 в течение 1 сут, после чего неионнообменнопоглощенный электролит отмывали водой. Однако в образцах со 100%-ным содержанием меди(II) между ионами Cu^{2+} сильны диполь-дипольные и обменные взаимодействия, приводящие к иска-

жению спектров ЭПР, что затрудняет их интерпретацию. Сделать их незначительными можно, увеличив расстояние между ионами Cu^{2+} путем уменьшения концентрации меди(II) в мембране, что в свою очередь приводит к уменьшению отношения сигнал/шум в спектре ЭПР. Экспериментально нами было установлено, что 10%-ное (от максимальной концентрации) содержание меди оптимально для наблюдения неискаженных спектров ЭПР.

Спектры ЭПР регистрировали на ЭПР-спектрометре ER-420 Bruker (ФРГ) в X-диапазоне (9.4 ГГц).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Спектры ЭПР иона Cu^{2+} (10%-ной концентрации) в полых волокнах, насыщенных водой, приведены на рис. 1. При 77 К спектр хорошо описывается аксиально-симметричным спин-гамильтонианом:

$$\mathcal{H} = \beta g(\vartheta) H S + A(\vartheta) I S, \quad (1)$$

где $g^2(\vartheta)$, $A^2(\vartheta)$ – g -тензор и тензор сверхтонкого взаимодействия соответственно,

$$g^2(\vartheta) = g_{\parallel}^2 \cos^2 \vartheta + g_{\perp}^2 \sin^2 \vartheta,$$

$$A^2(\vartheta) = A_{\parallel}^2 g_{\parallel}^2 \cos^2 \vartheta + A_{\perp}^2 g_{\perp}^2 \sin^2 \vartheta,$$

ϑ – угол между направлением магнитного поля и осью z молекулярной системы координат, β – магнетон Бора, H – вектор напряженности магнитного поля, S и I – векторы электронного и ядерного спинов соответственно, для $I = 3/2$ и $S = 1/2$ параметры которого ($g_{\parallel} = 2.4132 \pm 0.0005$, $A_{\parallel} = 124.3 \pm 0.5$ Гс, $g_{\perp} = 2.0814 \pm 0.0010$) соответствуют комплексу $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ [5].

При комнатной температуре спектр имеет вид несимметричного синглета, характерного для быстро вращающегося иона Cu^{2+} ($g_0 = 2.1929 \pm 0.0050$, для сравнения $g_{\text{iso}} = (1/3)(2g_{\perp} + g_{\parallel}) = 2.1920$). Асимметрию синглета определяет неразрешенная сверхтонкая структура (СТС) спектра.

В образце, высушенном в течение 4 ч в вакууме при 100°C, спектр ЭПР представляет собой суперпозицию аксиально анизотропного спектра (описываемого гамильтонианом (1) с параметрами:

$$g_{\parallel} = 2.44 - 2.45, g_{\perp} = 2.11, A_{\parallel} = 103 - 109 \text{ Гс}, \\ g_{\text{iso}} = 2.22) \quad (2)$$

и сильно уширенного синглета (ширина линии $\Delta H \approx 500$ Гс), g -фактор которого близок к 2 (рис. 1).

Такой же спектр наблюдается, если время сушки в вакууме увеличить до 3 сут, кроме того, соотношение интенсивностей широкого синглета и разрешенного спектра сохраняется. Спектр с параметрами, близкими к (2), наблюдали в высушенной ионообменной смоле КУ-2 $\times$ 8 [6], который был приписан частично разрушенным аквакомплексам меди(II) с более сильной аксиальной σ -связью.

зью как результат взаимодействия с SO_3^- -группами. При комнатной температуре (рис. 1) спектр остается анизотропным, но крайние компоненты спектра сдвинуты в сторону изотропного g -фактора. Такое поведение спектра при переходе от низких температур к высоким может быть обусловлено как медленным вращением иона Cu^{2+} при комнатной температуре, в лигандном окружении которого после сушки остаются молекулы воды [7], так и изменением геометрии комплекса иона Cu^{2+} .

При максимально возможной концентрации меди(II) в волокнах, находящихся в контакте с водой, ширина линии отдельных сверхтонких компонент спектра увеличивается, и параллельная СТС частично смазывается (рис. 2). Сравнение спектров 1 и 2 рис. 1 и 2 по оставшейся параллельной СТС позволяет отнести наблюдаемый спектр ЭПР к дипольно уширенному спектру аквакомплекса меди(II) $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. Однако объяснить весь спектр только дипольным уширением исходного спектра аквакомплекса меди(II) нельзя вследствие появления дополнительной линии (ее местоположение обозначено стрелкой на рис. 2). Одновременно в половинном поле (~ 1600 Гс) наблюдается линия, соответствующая запрещенному переходу с изменением электронного спина $\Delta m_s = 2$. Подобный спектр в перфторированной сульфокатионообменной мембране Нафийон [8, 9] приписан димерам меди(II) $\text{Cu}^{2+} - \text{Cu}^{2+}$, расстояние r между ионами меди(II) которых определяется из выражения для относительной интенсивности I_{rel} сигналов для переходов с $\Delta m_s = 1$ и $\Delta m_s = 2$ соответственно:

$$I_{\text{rel}} = \frac{I(\Delta m_s = 2)}{I(\Delta m_s = 1)} = \frac{A}{r^6} \left(\frac{9.1}{\nu} \right)^2, \quad (3)$$

где $A = 21 \pm 2$ – константа, ν – частота ЭПР. Отметим, что в обычных полях в Нафийон не удавалось наблюдать спектр только от димеров [9], так как кроме димеров меди(II) в мембране всегда присутствовало значительное количество отдельных ионов меди(II) в виде гексааквакомплексов. Поэтому выражение (3) всегда давало завышенную оценку расстояния $\text{Cu}^{2+} - \text{Cu}^{2+}$ в димерах в мембране по сравнению с расстоянием $r = 5 \text{ \AA}$, оцененным из компьютерного расчета формы линии ЭПР в половинном поле (~ 1600 Гс) [9]. Мы же на основании факта существования ионов Cu^{2+} в мембране одновременно в виде отдельных ионов и димеров воспользуемся выражением (3) для оценки относительного вклада димеров $\text{Cu}^{2+} - \text{Cu}^{2+}$ в спектр ЭПР в обычных полях (3000 Гс). Для этого, приняв $r = 5 \text{ \AA}$, рассчитаем I_{rel} . Полученную из эксперимента относительную интенсивность обозначим $I_{\text{rel}}^{\text{exp}}$. Тогда величина $x_d = I_{\text{rel}}^{\text{exp}} / I_{\text{rel}}$ будет соответствовать доле ионов меди(II), находящихся в

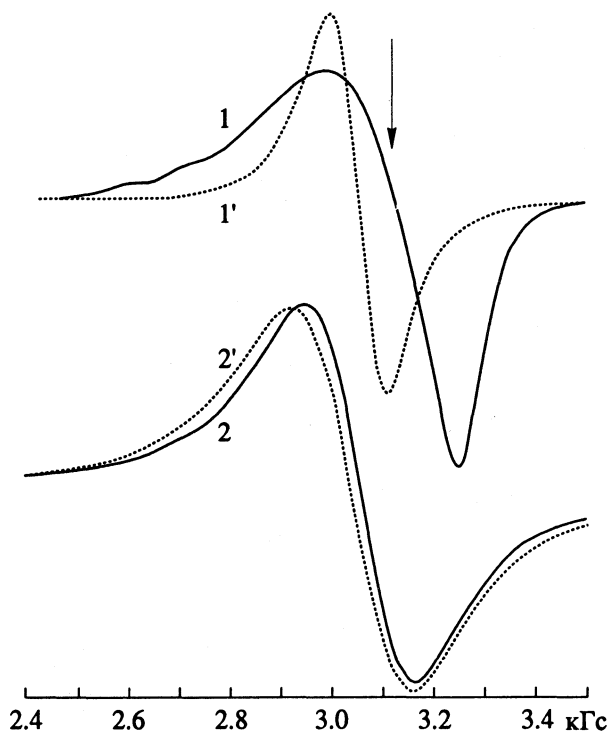


Рис. 2. Спектры ЭПР Cu^{2+} в полых волокнах со 100%-ным содержанием меди(II); обозначения см. рис. 1.

мембране в виде димеров. Для полых волокон средняя величина $x_d = 0.63 \pm 0.05$, для пленок – 0.42 ± 0.05 .

В высушенных при 100°C в вакууме в течение 4 ч полых волокнах в Cu^{2+} -форме (100%-ное содержание меди(II)), спектр ЭПР при 77 К представляет собой широкий ($\Delta H = 208.2$ Гс) симметричный синглет (рис. 2), форма линии которого, как показывает анализ методом линейных анаморфоз [10], в центре синглета является промежуточной между гауссовой и лоренцевой, а на краях – ближе к лоренцевой, что позволяет нам сделать вывод об обменной природе спектра. При комнатной температуре форма линии не изменяется, но ширина ($\Delta H = 225.2$ Гс) несколько увеличивается. Этот факт, на первый взгляд, противоречит сделанному выше выводу об обменной природе формы линии ЭПР. Но линия будет сужаться (по крайней мере не уширяться) в предположении, что геометрия комплекса Cu^{2+} не претерпевает изменений с температурой. В условиях высоких влагосодержаний данное предположение, по видимому, выполняется, так как в ближайшем окружении иона Cu^{2+} находятся молекулы растворителя (в данном случае молекулы воды), и мы можем рассматривать ион Cu^{2+} как просто находящийся в растворе. При низких влагосодержаниях тепловое расширение матрицы, очевидно, должно влиять на геометрию комплексов Cu^{2+} , так

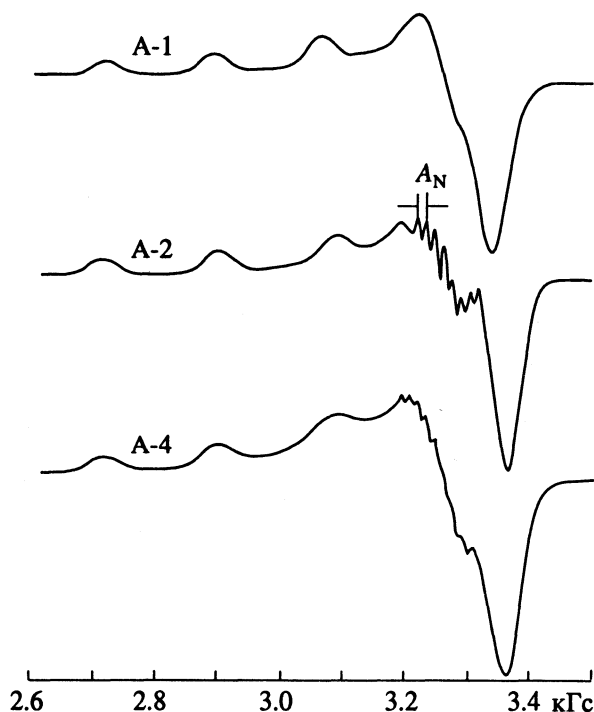


Рис. 3. Спектры ЭПР комплексов Cu^{2+} с аммиаком в полых волокнах с 10%-ным содержанием меди(II) при 77 К, номера образцов см. табл. 1; $A_N = 13.6$ Гс.

как SO_3^- -группы, входящие в лигандное окружение ионов Cu^{2+} в условиях низких влагосодержаний [6], связаны непосредственно с матрицей. Небольшое отличие g -фактора при комнатной температуре ($g = 2.2090$) от $g = 2.1946$ при температуре жидкого азота (77 К) также свидетельствует в пользу наших рассуждений об изменении геометрии комплекса при изменении температуры.

Теперь вернемся к обсуждению спектра ЭПР высушенных в вакууме полых волокон с 10%-ной концентрацией меди(II) (рис. 1, спектр 2). Широкий синглет в спектре ЭПР теперь можно рассматривать как обменную линию, т.е. при увеличении концентрации меди(II) в волокнах за счет усиления обменных взаимодействий спектр 2 рис. 1 переходит в спектр 2 рис. 2. Наличие же наряду с широким синглетом спектра с разрешен-

ной СТС (2 на рис. 1) служит доказательством того, что плотность функциональных групп в перфторированных мембранах сильно неоднородна по объему мембраны. Уменьшение влагосодержания мембран приводит к сокращению расстояния между соседними ионами Cu^{2+} за счет удаления молекул воды. В результате ионы, находящиеся в областях с повышенным содержанием сульфогрупп, дадут вклад в широкий синглет, а находящиеся в областях, обедненных сульфогруппами, можно по-прежнему считать изолированными, и они дадут вклад в разрешенную часть спектра.

Если в высушенные образцы добавить воды, то их спектры ЭПР становятся такими же, как у исходных образцов (см. спектры 1 на рис. 1 и 2 соответственно).

Спектры ЭПР комплексов меди(II) с аммиаком в полых волокнах приведены на рис. 3. Данные о приготовлении образцов, а также параметры спин-гамильтониана спектров ЭПР приведены в табл. 1. В контакте с 20%-ным водным раствором аммиака (образец А-1) наблюдается аксиально-симметричный спектр. В аммиачных растворах ион Cu^{2+} образует комплекс $\text{Cu}(\text{NH}_3)_n^{2+}$, где значение n сильно зависит от концентрации аммиака в растворе, $n \approx 5.5$ для его мольной доли 0.35 - 0.40 [11], поэтому мы не можем однозначно идентифицировать образующийся комплекс, тем более что оба комплекса $\text{Cu}(\text{NH}_3)_5^{2+}$ и $\text{Cu}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ обладают аксиальной симметрией [11].

Спектр ЭПР отмытого образца А-2 кроме параметров спин-гамильтониана (см. табл. 1) отличается расщеплением перпендикулярной компоненты спектра на 9 линий с соотношением интенсивностей 1.1 : 4.4 : 10.9 : 14.9 : 19.0 : 18.4 : 16.5 : 5.1 : 1.5 и $A_N = 13.6$ Гс, обусловленным лигандной или суперсверхтонкой структурой (ССТС) от четырех эквивалентных ядер азота, теоретически же для $I = 1$ должно быть $n \times 2I + 1 = 9$ линий с соотношением интенсивностей 1 : 4 : 10 : 16 : 19 : 16 : 10 : 4 : 1, что хорошо согласуется с наблюдаемым в нашем эксперименте. Таким образом, образуются комплексы меди(II), в которых участвуют четыре атома азота, расположенные в экваториальной плоскости координационного октаэдра иона Cu^{2+} ; аксиальные позиции могут быть заняты атомами кислорода воды или сульфогрупп.

Если концентрацию и объем водного раствора аммиака подобрать так, чтобы на 1 ион Cu^{2+} приходилось ~ 4 молекулы аммиака (образец А-4), то спектр такого образца отличается от спектра образца А-2 только менее разрешенной ССТС. Высушивание образца А-1 при 100°C и атмосферном давлении в течение 30 мин (образец А-3) дает аналогичный спектр ЭПР. Помещение образцов А-2, А-3 и А-4 в 20%-ный водный раствор аммиака вновь приводит к спектру образца А-1 (рис. 3).

Таблица 1. Параметры спин-гамильтониана комплексов меди(II) с аммиаком в полых волокнах

Образец	$A_{ } \pm 0.5$ Гс	$g_{ } \pm 0.001$	$g_{\perp} \pm 0.002$
А-1	173.5	2.251	2.064
А-2	187.4	2.241	2.057
А-3	187.6	2.240	2.061
А-4	185.6	2.239	

Примечание. Образцы А-1 и А-4 получены в контакте с 20%- и 1%-ным водным раствором аммиака соответственно; А-2 – образец А-1, отмытый в воде; А-3 – образец А-1, высушенный при 100°C на воздухе в течение 30 мин.

Процессы комплексообразования Cu^{2+} с аммиаком в пленках проходят аналогично.

Таким образом, в перфторированных сульфокатионитовых мембранах ион Cu^{2+} образует различные комплексы с аммиаком: $\text{Cu}(\text{NH}_3)_n^{2+}$ ($n = 5$ или 6) и $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$. Атомы азота молекул аммиака, расположенные в аксиальных позициях комплекса $\text{Cu}(\text{NH}_3)_n^{2+}$, связаны с ионом Cu^{2+} значительно слабее экваториальных, вследствие чего могут легко отрываться или замещаться атомами кислорода молекул воды или сульфогрупп полимерной матрицы при обеднении раствора, окружающего ион Cu^{2+} , аммиаком либо при нагревании. Комплексы с четырьмя молекулами аммиака в экваториальной плоскости оказываются достаточно устойчивыми: мы наблюдали спектр ЭПР комплекса $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ при температурах до 100°C . Факт более сильной связи экваториальных лигандов в комплексах иона Cu^{2+} отмечен, в частности, в [5]. Кроме того, комплексы с четырьмя и с шестью (или пятью) молекулами аммиака обратимо переходят друг в друга, в зависимости от количества молекул аммиака, находящихся в непосредственной близости к иону Cu^{2+} .

Слабая аксиальная связь иона Cu^{2+} с лигандами проявляет себя и в комплексах меди(II) с этилендиамином, спектры которых в полых волокнах приведены на рис. 4. Условия приготовления образцов и параметры спин-гамилтониана спектров ЭПР представлены в табл. 2.

В полых волокнах в контакте с этилендиамином (образец Э-1) спектр ЭПР представляет собой суперпозицию двух спектров с соотношением интенсивностей $I_1/I_2 = 1.7 \pm 0.2$, каждый из которых хорошо описывается аксиально-симметричным спин-гамилтонианом (1). Параметры спектра 1 близки к параметрам спектра ЭПР комплекса $\text{Cu}(\text{en})_x^{2+}$ (где $x = 3$ или 4), наблюдаемого в растворе $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в этилендиаминах [12]. При увеличении концентрации меди(II) в полых волокнах спектр 2 смазывается и видимым остается только спектр 1. Однако уменьшение концентрации меди(II) в 10 раз не приводит к изменению соотношения интенсивностей спектров 1 и 2.

Для выяснения вопросов комплексообразования меди(II) с этилендиамином мы провели модельные исследования растворов CuSO_4 в этилендиаминах и смесях этилендиамина с водой и этиленгликолем. Во всех исследованных модельных системах при 77 K мы наблюдали суперпозицию двух спектров с параметрами спин-гамилтониана, близкими к наблюдаемым в полых волокнах (см. табл. 2). Таким образом, наличие суперпозиции двух спектров ЭПР в полых волокнах, нахо-

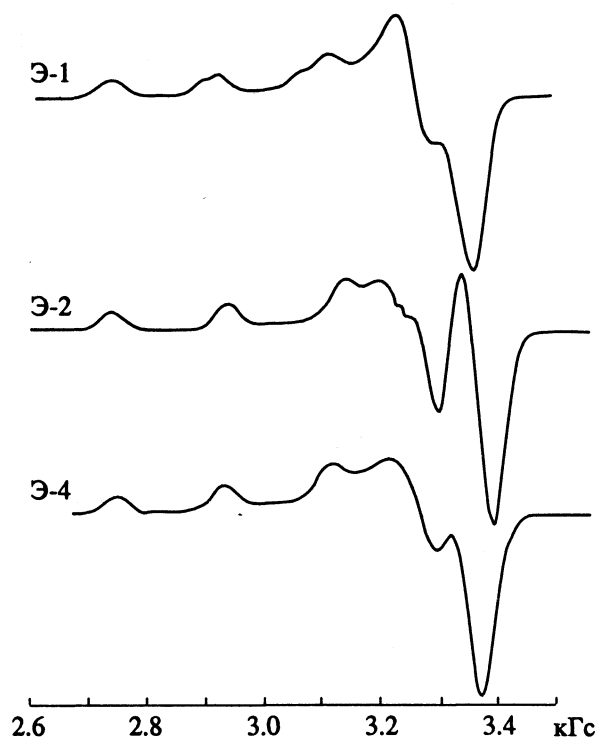


Рис. 4. Спектры ЭПР комплексов Cu^{2+} с этилендиамином в полых волокнах с 10%-ным содержанием меди(II) при 77 K ; номера образцов см. табл. 2.

дящихся в контакте с этилендиамином, не отражает особенности структуры полых волокон, а является следствием особенностей комплексообразования иона Cu^{2+} с этилендиамином.

Спектр ЭПР отмытого в воде образца (Э-2) по параметрам спин-гамилтониана близок комплексу $\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$ [12]. На перпендикулярной компоненте наблюдается слабо разрешенная ССТС от азота. Такой же спектр наблюдается в полых волокнах после сушки исходного образца, насыщенного этилендиамином, на воздухе при 60°C в течение 12 ч (образец Э-3). Добавление этилендиамина восстанавливает двухкомпонентный спектр (как в образце Э-1).

Помещение образца Э-2 в 20%-ный водный раствор аммиака изменяет спектр ЭПР (образец Э-4). Вероятнее всего, атомы азота молекул аммиака замещают атомы кислорода молекул воды в аксиальных позициях координационного октаэдра иона Cu^{2+} . Параметры спин-гамилтониана спектра ЭПР получаемого комплекса близки по величине к параметрам спин-гамилтониана спектра 1 образца Э-1 (см. табл. 2). Замена двух атомов азота молекул этилендиамина на атомы азота молекул аммиака в аксиальных позициях координационного октаэдра иона Cu^{2+} вследствие слабой σ -связи не должна привести к сильным изменениям параметров спин-гамилтониана. Срав-

Таблица 2. Параметры спин-гамильтониана комплексов меди(II) с этилендиамином

Образец	$A_{ } \pm 0.5 \text{ Гс}$	$g_{ } \pm 0.001$	$g_{\perp} \pm 0.002$
Э-1	1) 184.3 2) 164.6	2.220 2.250	2.057
Э-2	196.4	2.207	2.055
Э-3	189	2.215	
Э-4	181.9	2.221	2.055
$\text{Cu(en)}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ [10]	170.3	2.281	2.058
$\text{Cu(en)}_2(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$ [10]	196.7	2.209	2.047
Cu(en)_x [10] $x = 3, 4$	187	2.224	2.050
CuCl_2 в p-ре	183.0	2.220	2.054
en: $\text{H}_2\text{O} = 1 : 1$	166.4	2.251	
CuCl_2 в p-ре	186.2	2.218	2.054
en: этиленгликоль = 1 : 1	165.2	2.241	

Примечания. Образец Э-1 – полые волокна (10% меди(II)) в контакте с этилендиамином, Э-2 – образец Э-1, отмытый водой, Э-3 – высушенный; Э-4 – образец Э-2 в 20%-ном водном растворе аммиака. Для Э-1 значение $A_0 = 69.3 \pm 0.5 \text{ Гс}$, $g_0 = 2.113 \pm 0.001$, $g_{iso} = 2.111$ и 2.121 ± 0.002 для спектров 1 и 2 соответственно.

нивая их значения для образцов Э-1 (спектр 1) и Э-4, можно предположить, что первый принадлежит комплексу меди(II), у которого во всех шести координационных позициях находятся атомы азота молекул этилендиамина.

Так как спектры образцов Э-1 и Э-2 обратимо переходят друг в друга при изменении концентрации этилендиамина в мембране, мы можем предположить, что спектр 1 образца Э-1 принадлежит комплексу, в котором ион Cu^{2+} координируется двумя молекулами этилендиамина в экваториальной плоскости бидентатно и одной или двумя – в аксиальных позициях монодентатно, которые могут быть легко замещены молекулами аммиака или воды. Спектр 2 образца Э-1 может принадлежать комплексу Cu(en)_3^{2+} с тремя бидентатными молекулами этилендиамина, что не противоречит восстановлению двухкомпонентного спектра при добавлении этилендиамина к комплексу $\text{Cu(en)}_2(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$ (образцы Э-2 и Э-3), так как возможность такой перестройки комплексов была экспериментально доказана в [13].

В пленках комплексообразование Cu^{2+} с этилендиамином происходит точно так же, как и в полых волокнах.

Проведенные исследования показывают, что экваториальные лиганды иона Cu^{2+} в перфторированных сульфокатионитовых мембранах (полых волокнах и пленках) замещают друг друга в обычном спектрохимическом ряду: H_2O , NH_3 , этилендиамин. Однако аксиальные лиганды вследствие значительно более слабой связи с ионом Cu^{2+} могут легко замещаться и в обратном направлении спектрохимического ряда в зависимости от концентрации соответствующего растворителя.

Необходимо отметить, что данный факт невозможно наблюдать с помощью ЭПР в растворах и в ионообменных мембранах наблюдается впервые. Комплексы меди(II) с аммиаком и этилендиамином (в экваториальных позициях) в мембранах оказываются устойчивыми к нагреванию вплоть до 100°C .

На основании полученных данных можно предложить механизм транспорта аммиака через перфторированную мембрану в Cu^{2+} -форме через координационные сферы ионов меди(II) путем непрерывных процессов перехода аксиальных молекул аммиака на соседние комплексы Cu^{2+} в направлении антиградиента концентрации аммиака по толщине мембраны.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Timashev S.F., Vorobiev A.V., Kirichenko V.T. et al. // J. Membr. Sci. 1991. V. 59. N 1. P. 117.
2. Way J.D., Noble R.D., Reed D.L. et al. // AIChE J. 1987. V. 33. N. 3. P. 480.
3. Noble R.D., Koval C.A., Pellegrino J.J. // Chem. Ing. Progr. 1989. V. 55. N 3. P. 58.
4. Воробьев А.В., Шифрина Р.Р., Попков Ю.М. и др. // Высокомолекулярные соединения. 1989. Т. 31А. № 3. С. 508.
5. Lewis W.B., Alei M., Morgan L.O. // J. Chem. Phys. 1966. V. 44. N. 6. P. 2409.
6. Vishnevskaja G.P., Saphin R.Sh., Molotshnikov L.S. et al. // Mol. Phys. 1977. V. 34. N. 5. P. 1329.
7. Schlick S., Alonso-Amigo M.G. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1987. V. 83. N. 12. P. 3575.
8. Alonso-Amigo M.G., Schlick S. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. N. 23. P. 6353.
9. Schlick S., Alonso-Amigo M.G., Eaton S.S. // Ibid. 1989. V. 93. N. 23. P. 7906.
10. Блюменфельд Л.А., Воеводский В.В., Семенов А.Г. Применение электронного парамагнитного резонанса в химии. Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1962.
11. Bjerrum J., Ballhausen C.J., Jorgensen C.K. // Acta Chem. Scand. 1954. V. 8. N. 7. P. 1275.
12. Alei M., Lewis W.B., Denison A.B., Morgan L.O. // J. Chem. Phys. 1967. V. 47. N. 3. P. 1062.
13. Бьеррум Я. Образование аминов металлов в водном растворе. М.: Изд-во иностр. лит., 1961.

ФОТОХИМИЯ
И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 342:546.799.3:541.2:546.66

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И МАГНИТНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ
В СОЕДИНЕНИЯХ ПЯТИВАЛЕНТНОГО УРАНА
СО СТРУКТУРОЙ ФЛЮОРИТА

© 1993 г. Г. В. Ионова, А. А. Киселева

Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

Поступила в редакцию 15.07.92 г.

Проанализировано косвенное обменное взаимодействие в соединениях со структурой флюорита CaU_2O_6 , CdU_2O_6 , ScUO_4 , YUO_4 и проведено сопоставление с соединениями $\text{M}^{\text{I}}\text{UO}_3$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$). Рассчитана температура перехода в магнитно-упорядоченное состояние. Распределение электронной плотности в магнитных орбиталях рассчитано в рамках X_α -метода рассеянных волн с учетом спиновой поляризации.

В соединениях пятивалентного урана со структурой флюорита $\text{M}^{\text{II}}\text{U}_2\text{O}_6$, $\text{M}^{\text{III}}\text{UO}_4$ обнаружена аномалия магнитной восприимчивости χ_U при температуре перехода в магнитно-упорядоченное состояние $T_n = 5 - 7 \text{ K}$ [1]. Подобная аномалия наблюдается и в соединениях со структурой перовскита $\text{M}^{\text{I}}\text{UO}_3$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$), но при более высоких температурах (16 - 32 K) [2]. В рамках простой корреляции $T_n - R_{U-U}$ или $\chi_U - R_{U-O}$, где R — межъядерное расстояние U—U и O—O соответственно, объяснить такое увеличение T_n не удастся.

Действительно, значения R_{U-O} в соединениях с кубической структурой больше, чем в соединениях с перовскитовой структурой: $R_{U-O}(\text{\AA}) = 2.27; 2.32; 2.33; 2.32$ в ScUO_4 , YUO_4 , CaU_2O_6 , CdU_2O_6 соответственно [1], тогда как в $\text{M}^{\text{I}}\text{UO}_3$ значения R_{U-O} лежат в интервале 2.09 - 2.17 \AA. Отсюда следует, что в соединениях со структурой флюорита обменное взаимодействие ...U—O—U... меньше, чем в соединениях со структурой перовскита, что соответствует экспериментальным результатам.

В то же время расстояние R_{U-U} в соединениях со структурой флюорита (3.7 - 3.8 \AA) значительно меньше, чем в соединениях со структурой перовскита (4.2 - 4.6 \AA) [1, 2]. Отсюда следует, что температура T_n в соединениях $\text{M}^{\text{II}}\text{U}_2\text{O}_6$ и $\text{M}^{\text{III}}\text{UO}_4$ должна быть выше, чем в соединениях $\text{M}^{\text{I}}\text{UO}_3$, что противоречит эксперименту.

В перовскитах косвенное обменное магнитное взаимодействие происходит по типу 180° катион-анион-катионного взаимодействия ...U—O—U... ($\angle \text{UOU} = 180^\circ$), тогда как в соединениях со структурой флюорита отклонение от линейной координации мостиковых связей ($\angle \text{UOU} = 109.5^\circ$) уменьшает обменное взаимодействие, что снова находится в соответствии с более низкими значениями температур перехода в магнитно-упорядоченное состояние. Иными словами, в таких соединениях магнитное взаимодействие имеет локаль-

ный характер, чему способствует также статистическое распределение пятивалентных ионов урана и двух- или трехвалентных катионов в катионной подрешетке (рис. 1).

Однако электронная структура магнитных орбиталей соответствует более высоким значениям T_n в соединениях со структурой флюорита, чем в соединениях со структурой перовскита. В последних магнитный электрон расположен на несвязывающей a_{2u} -молекулярной орбитали (МО), в которой нет примеси кислородных $2p$ -атомных орбиталей (АО). Только спин-орбитальный эффект смешивает a_{2u} - и t_{2u} -молекулярные орбитали, приводя к суперобменному взаимодействию через $2p5f$ -перекрывание. Таким образом, косвенный обмен в соединениях $\text{M}^{\text{I}}\text{UO}_3$ является следствием релятивистских эффектов. Заметим, что в подобных соединениях молибдена и вольфрама (в бронзах) неспаренный электрон расположен на t_{2g} -МО с большой примесью $2p$ -компоненты, т.е. в этом отношении пятивалентные соединения Mo, W и U не являются аналогами.

В анионах UO_8^{11-} , входящих в соединения $\text{M}^{\text{II}}\text{U}_2\text{O}_6$ и $\text{M}^{\text{III}}\text{UO}_4$, магнитный электрон расположен на t_{1u} - или t_{2u} -МО, в которых имеется примесь лигандных орбит, обеспечивающих косвенное магнитное взаимодействие. Последовательность МО зависит от валентности урана, лигандов, межъядерных расстояний R_{U-O} . Так, в U^{3+} : CaF_2 уровни t_{1u} или t_{2u} почти вырождены: $t_{1u}(0)$, $t_{2u}(66 \text{ см}^{-1})$, $a_{2u}(2632 \text{ см}^{-1})$ [3].

Мы выполнили расчет кластера UO_8^{11-} , $R_{U-O} = 2.3$ и $2.5 \text{ \AA}$, в рамках X_α -метода рассеянных волн с учетом спиновой поляризации. Детальное описание метода изложено в [4]. Согласно этим расчетам, магнитный электрон расположен на t_{2u} -МО. В любом случае, однако, спин-орбиталь-

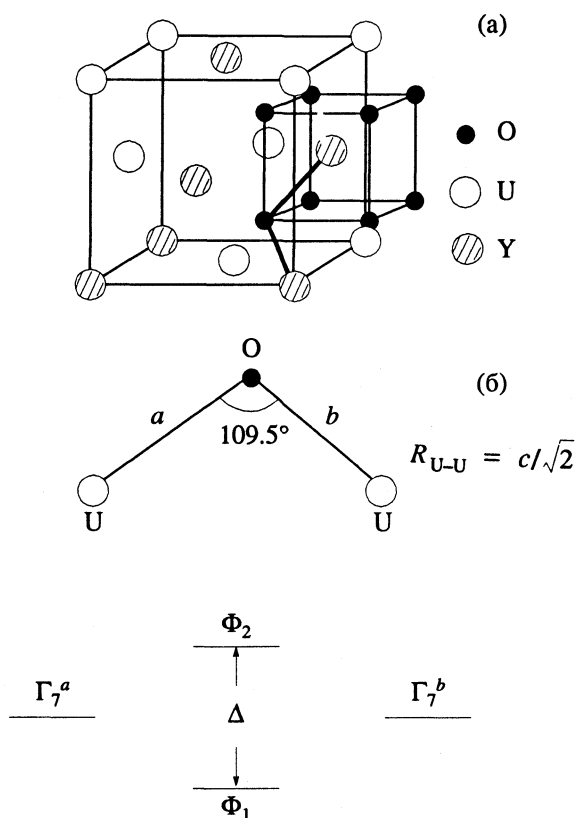


Рис. 1. Статистическое распределение катионов U^{5+} и $Y(Sc, La)$ в решетке YUO_4 (а) и локальный характер обменного магнитного взаимодействия (б).

ный эффект смешивает t_{1u} - и t_{2u} -МО, усиливая обменное магнитное взаимодействие, которое имеется уже и в нерелятивистском решении задачи. Все эти электронные эффекты свидетельствуют в пользу более сильного обменного взаимодействия во флюоритах $M^{II}U_2O_6$ и $M^{III}UO_4$.

Таким образом, картина обменного взаимодействия в соединениях достаточно сложная. В настоящей работе предлагается модель для расчета обменного магнитного взаимодействия в соединениях $ScUO_4$, YUO_4 , CaU_2O_6 , CdU_2O_6 . В катионной решетке этих кристаллов ионы U^{5+} , Sc^{3+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Y^{3+} распределены статистически, поэтому основной структурной единицей, определяющей магнитные свойства, является кластер $U^{5+}-O-U^{5+}$. Однако электронная структура иона U^{5+} в этом кластере определяется электронной структурой аниона UO_8^{11-} . Иными словами, димер $U^{5+}-O-U^{5+}$ является упрощенной моделью кластера $(O_7U-O-UO_7)^{20-}$.

Основному состоянию пятивалентного урана соответствует электронная конфигурация $5f^1$. Спин-орбитальное взаимодействие $\xi l s$ приведет к двум энергетическим уровням $J = 5/2$ и $J = 7/2$, разделенных на величину $7/2\xi$, с нижним состоянием $J = 5/2$.

В кубическом поле уровень $J = 7/2$ расщепляется на два дублета Γ_6 и Γ_7 и квартет Γ_8 , а уровень $J = 5/2$ — на дублет и квартет. Нас будет интересовать собственная функция кристаллического поля, на которой расположен магнитный электрон. В терминах $|M, M_s\rangle$, $\Gamma_7(J = 5/2)$ и $\Gamma_7(J = 7/2)$ она может быть представлена следующим образом:

$$\begin{aligned}
 f_{5/2} = & \sqrt{1/6} [\sqrt{1/7} | \mp 2, \mp \rangle - \\
 & - \sqrt{6/7} | \mp 3, \pm \rangle] + \sqrt{5/6} [\sqrt{2/7} | \pm 1, \pm \rangle - \\
 & - \sqrt{5/7} | \pm 2, \mp \rangle], \quad \Gamma_7(J = 5/2), \\
 f_{7/2} = & \frac{1}{2} [\sqrt{5/7} | \pm 1, \pm \rangle + \\
 & + \sqrt{2/7} | \pm 2, \mp \rangle] - \sqrt{3/4} [\sqrt{6/7} | \mp 2, \mp \rangle + \\
 & + \sqrt{1/7} | \mp 3, \pm \rangle], \quad \Gamma_7^*(J = 7/2).
 \end{aligned} \quad (1)$$

Состояния $J = 5/2$ и $J = 7/2$ смешиваются кристаллическим полем за счет перекрывания $2p\sigma 5f$ и $2p\pi 5f$. Обозначим через σ линейную комбинацию лигандов в анионе UO_8^{11-} , относящуюся к неприводимому представлению t_{1u} , а через π -комбинацию лигандов, объединяющую π -компоненты в представлениях t_{1u} и t_{2u} . Запишем волновую функцию магнитного электрона в виде

$$\Gamma_7 = c_{5/2} f_{5/2} + c_{7/2} f_{7/2} - c_{\sigma} \sigma + c_{\pi} \pi. \quad (2)$$

В соответствии с рис. 1 рассмотрим модель трех центров U_a-O-U_b и четырех электронов для косвенного магнитного обмена. Локализованные состояния Ванье могут быть получены из (2), они имеют вид трех молекулярных орбиталей: Φ_0 , Φ_1 , Φ_2 , нижняя из которых Φ_0 локализована на атоме кислорода. Для наших целей важны два следующих состояния Φ_1 и Φ_2 и энергетическое расстояние между ними Δ :

$$\Phi_1 = a f_a + c p + b f_b,$$

$$\Phi_2 = b f_a - c p + a f_b, \quad p \equiv \sigma + \pi, \quad (3)$$

$$f_a = f_b = c_{5/2}' f_{5/2} + (1 - c_{5/2}'^2)^{1/2} f_{7/2}, \quad (3a)$$

где σ и π — линейные комбинации орбиталей лигандов, определенные выше. В (3) коэффициенты удовлетворяют условию ортонормировки базиса.

Запишем Δ в виде [5]:

$$\begin{aligned}
 \Delta = h_1 - h_2 = & \int \Phi_1^* (1) \hat{h} (1) \Phi_1 (1) dr_1 - \\
 & - \int \Phi_2^* (2) \hat{h} (2) \Phi_2 (2) dr_2,
 \end{aligned} \quad (4)$$

где $\hat{h}$ представляет собой оператор, состоящий из операторов кинетической энергии, энергии притяжения к ядрам, а также включающий все члены

электрон-электронного взаимодействия. Из (3) и (4) получим:

$$\Delta = 4c \int f^*(1) \hat{h}(1) p(1) dr_1 \equiv 4c \langle f|p \rangle, \quad (5)$$

$$\langle f|p \rangle = \langle f|\sigma \rangle + \langle f|\pi \rangle. \quad (6)$$

В соответствии с [5] величина синглет-триплетного расщепления запишется:

$$J = E_S - E_T = -\frac{\Delta^2}{2K_{12}} = -\frac{16c^2 (\langle f|p \rangle)^2}{2K_{12}} \quad (7)$$

где $2K_{12} = I_{11} - I_{12}$,

$$I_{12} = \int \Phi_1^*(1) \Phi_2^*(2) \frac{1}{r_{12}} \Phi_1(1) \Phi_2(2) dr_1 dr_2. \quad (8)$$

Для оценки интегралов (6), входящих в величину Δ , используем следующее полуэмпирическое приближение:

$$\langle f|\sigma \rangle = c_{5/2}' \bar{\alpha}_{5/2} G_{5/2}^\sigma + (1 - c_{5/2}'^2)^{1/2} \bar{\alpha}_{7/2} G_{7/2}^\sigma, \quad (9)$$

$$\langle f|\pi \rangle = c_{5/2}' \bar{\alpha}_{5/2} G_{5/2}^\pi + (1 - c_{5/2}'^2)^{1/2} \bar{\alpha}_{7/2} G_{7/2}^\pi,$$

где

$$\begin{aligned} \bar{\alpha}_{5/2} &= (1/4) (\alpha_{f_{5/2}} - \alpha_{2p}), \\ \bar{\alpha}_{7/2} &= (1/4) (\alpha_{f_{7/2}} - \alpha_{2p}) \end{aligned} \quad (10)$$

и α – энергии соответствующих атомных орбиталей, которые были использованы нами ранее [6] при интерпретации электронных спектров кислородных соединений пентавалентного урана: $\alpha_{7/2} = -56542 \text{ см}^{-1}$, $\alpha_{5/2} = -63010 \text{ см}^{-1}$, $\alpha_{2p} = -104000 \text{ см}^{-1}$. В (9) входят матричные элементы перекрывания: $G_{5/2}^\sigma$, $G_{5/2}^\pi$, $G_{7/2}^\sigma$, $G_{7/2}^\pi$. Они рассчитываются с использованием функций (1) и матричных элементов перекрывания в представлениях a_{2u} , t_{1u} и t_{2u} :

$$\begin{aligned} G_{a_{2u}}^\sigma &= \sqrt{40/9} S_{2p\sigma 5f}, \quad G_{t_{2u}}^\pi = \sqrt{40/9} S_{2p\pi 5f}, \\ G_{t_{1u}}^\sigma &= -\sqrt{32/27} S_{2p\sigma 5f}, \quad G_{t_{1u}}^\pi = \sqrt{1/2} S_{2p\pi 5f}, \end{aligned} \quad (11)$$

где S – интегралы перекрывания, которые могут быть записаны в аналитической форме [7, 8] в виде:

$$\begin{aligned} S_{2p\sigma 5f} &= 0.0921 (1 - 0.008R^5), \\ S_{2p\pi 5f} &= 2.0956 \exp(-1.85R_{U-O}). \end{aligned} \quad (12)$$

Здесь R_{U-O} – межъядерные расстояния U–O в Å. Интегралы перекрывания зависят от угла $\theta = \angle UOU$, $S(\theta) = S(\theta=0)\cos\theta$.

В соответствии с (3), (3а) и (8), запишем выражение для K_{12} в виде:

$$2K_{12} = c_{5/2}'^4 \alpha_{5/2} + (1 - c_{7/2}'^2)^2 \alpha_{7/2}, \quad (13)$$

где $c_{5/2}' = 0.949$, $c_{7/2}' = 0.316$, а одноцентровые двухэлектронные интегралы по соответствующим

функциям $f_{5/2}$ и $f_{7/2}$ приняты равными

$$\alpha_{5/2} = \int f_{5/2}^*(1) \frac{f_{5/2}^*(2) f_{5/2}(1)}{r_{12}} f_{5/2}(2) dr_1 dr_2, \quad (14)$$

$$\alpha_{7/2} = \int f_{7/2}^*(1) \frac{f_{7/2}^*(2) f_{7/2}(1)}{r_{12}} f_{7/2}(2) dr_1 dr_2.$$

С выбранными выше параметрами получим $2K_{12} = 51602 \text{ см}^{-1}$, т. е. $2K_{12} \equiv -\alpha_{2p}/2$ и

$$\Delta = A c^2 (S_{2p\sigma 5f} + S_{2p\pi 5f})^2 \cos^2 \theta, \quad (15)$$

где $A = 42111.4 \text{ см}^{-1} \equiv \alpha_{5/2} - \alpha_{2p}$. Энергия синглет-триплетного расщепления может быть представлена

$$\begin{aligned} J &= -\frac{\Delta^2 \cos^2 \theta}{2K_{12}} = \\ &= -2c^2 \cos^2 \theta \frac{(\alpha_{5/2} - \alpha_{2p})^2}{\alpha_{2p}} (S_{2p\sigma 5f} + S_{2p\pi 5f})^2. \end{aligned} \quad (16)$$

Из наших расчетов следует, что $c^2 = 0.024$. В результате для $R_{U-O} = 2.32 \text{ Å}$ (YUO_4 и CdU_2O_6), $R_{U-O} = 2.27 \text{ Å}$ (ScUO_4) и $R_{U-O} = 2.33 \text{ Å}$ (CaU_2O_6) получим $-J = 3.8, 4.6$ и 3.6 К соответственно.

Таким образом, низкие температуры магнитного упорядочения в соединениях с флюоритной структурой обязаны ряду причин, основными из которых являются угловая структура мостиковой связи U–O–U и отсутствие дальнего порядка, т.е. цепочек ...U–O–U.... Эти причины должны уменьшать значение обменного интеграла в $6/\cos^2\theta \approx 9$ раз по сравнению с перовскитами. Тогда температуры перехода в соединениях со структурой флюорита должны были бы быть равны 1.5 - 3.5 К в соответствии с 16 - 32 К в соединениях с перовскитовой структурой. Однако сильное обменное взаимодействие за счет $(\sigma + \pi)$ -перекрывания увеличивает температуры перехода до 6 - 7 К.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Miyake C., Isobe T., Yoheda V., Imoto S. // Inorg. Chim. Acta. 1987. V. 140. P. 137.
2. Miyake C., Fuji K., Imoto S. // Chem. Phys. Lett. 1979. V. 61. P. 124.
3. Sengupta D., Artman J.O. // J. Chem. Phys. 1971. V. 54. N. 3. P. 1010.
4. Ionova G.V., Kiseleva A.A. // Radiochim. Acta. 1991. V. 55. P. 7.
5. Hay P.J., Thibeault J., Hoffmann R. // J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 20. P. 4884.
6. Ионова Г.В., Киселева А.А. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 6. С. 1177.
7. Глебов В.А. Электронное строение и свойства уранильных соединений. М.: Энергаториздат, 1983. С. 31.
8. Mann J.B. // Atom Data and Nucl. Data Tables. 1973. V. 12. N. 1. P. 1.

ФОТОХИМИЯ
И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 541.14

ФОТОИНДУЦИРОВАННОЕ ОКИСЛЕНИЕ РОДАМИНА 6Ж
В ВОДНОЙ СУСПЕНЗИИ ДИОКСИДА ТИТАНА

© 1993 г. Н. А. Кузнецова, О. Л. Каля

*Научно-исследовательский институт
органических полупродуктов и красителей, Москва*

Поступила в редакцию 11.11.92 г.

Метод фотокаталитического окисления в водных суспензиях TiO_2 применен для деструкции ксантового красителя родамина 6Ж. Установлено, что квантовый выход фотообесцвечивания красителя в диапазоне его концентраций $5 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-4}$ моль/л при облучении светом с длиной волны 365 нм составляет 0.0035 ± 0.0015 . Найдено, что деструктивное окисление одного моля субстрата сопровождается образованием 8 молей CO_2 . Установлено, что увеличение pH, концентрации катализатора до 2 г/л, платинирование TiO_2 приводят к ускорению фототрансформации красителя. Сделан вывод об определяющей роли гидроксильных радикалов в фотообесцвечивании родамина 6Ж в полупроводниковых фотокаталитических системах.

Фотокаталитическая деструкция органических соединений в водных суспензиях TiO_2 становится быстро развивающейся областью теоретических и прикладных исследований. Перспективность этого метода для очистки воды была продемонстрирована на примере целого ряда вредных веществ, включающих фенол и его производные [1 - 5], хлор- [5, 6], фторорганические соединения [7], нитросоединения [4, 8], поверхностно-активные вещества [9]. Фотоокисление органических загрязнений на TiO_2 протекает вплоть до образования углекислого газа и воды и, если учесть возможность использования солнечного света, то этот метод позволит осуществить не только экологически чистую, но и экономически выгодную очистку производственных стоков. В то же время возможность очистки фотокаталитическим методом окрашенных сточных вод красильных фабрик и производств красителей практически не изучена. Известно лишь, что азокраситель метиловый оранжевый в условиях фотокаталитического окисления на TiO_2 расходуется медленно [10], в то же время для трифенилметанового красителя метилового фиолетового получены обнадеживающие результаты [11]. В данной работе мы изучили фотодеструкцию в водных суспензиях TiO_2 широко известного люминофора родамина 6Ж (Р6Ж), который может служить моделью для исследования деструктивного фотокаталитического окисления как других родаминов, так и целого ряда родственных катионных красителей других классов, например трифенилметановых и оксазиновых.

В работе использовали диоксид титана модификации анатаз А-1 в количестве 2 г на литр водного раствора Р6Ж (ДКЭ) с начальной концен-

трацией $5 \times 10^{-6} - 10^{-4}$ моль/л. При изучении зависимости эффективности фотоокисления от кислотности среды pH изменяли, добавляя в суспензию водные растворы H_2SO_4 или KOH . Образец суспензии объемом 20 см³ облучали в цилиндрическом сосуде толщиной слоя 2.5 см и диаметром 3 см светом с длиной волны 365 нм от внешнего источника излучения (лампа ДРШ-1000, светофильтры БС-5 и УФС-6). В ходе фотолиза суспензию аэрировали и перемешивали током воздуха. Для контроля за ходом фотоокисления пробу суспензии объемом 6 мл центрифугировали и полученный раствор спектрофотометрировали на длине волны 525 нм, соответствующей максимуму поглощения Р6Ж в воде.

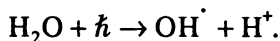
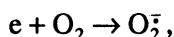
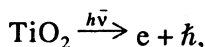
Световой поток определяли актинометром на основе ферриоксалата калия [12]. Квантовый выход рассчитывали, предполагая полное поглощение света диоксидом титана. Количество образующегося в ходе фотолиза CO_2 определяли, пропуская выходящий из реакционного сосуда газ через раствор $\text{Ba}(\text{OH})_2$, осадок BaCO_3 отфильтровывали, промывали, сушили и взвешивали. Платинированный (1 масс. %) диоксид титана готовили фотоосаждением платины на TiO_2 из обескислороженного водно-этанольного (объемное соотношение 1 : 1) раствора H_2PtCl_6 аналогично описанному в работе [13].

Влияние полупроводникового фотокатализатора TiO_2 на разложение Р6Ж в аэрированном водном растворе под действием света иллюстрируется данными рис. 1, из которых ясно видно, что при облучении монохроматическим светом с $\lambda_{\text{в}} = 365$ нм родамин эффективно расходуется только в присутствии диоксида титана. Следовательно, полупроводниковые системы для фото-

катализа могут быть использованы для деструктивного превращения красителей данного класса.

Об окислительном характере процесса свидетельствуют результаты исследований влияния на скорость реакции природы насыщающего газа. Установлено, что при перемешивании суспензии током аргона фотообесцвечивание Р6Ж протекает существенно медленнее, чем при аэрировании (рис. 1). Выделение CO_2 при облучении фотокаталитической системы с Р6Ж также свидетельствует об окислении красителя. Кинетическая кривая образования CO_2 (рис. 2) имеет слабо выраженный индукционный период. В условиях эксперимента выделение CO_2 практически прекращалось через 50 ч облучения, при этом на 1 моль обесцвеченного Р6Ж образовалось около 8 молей CO_2 , что не соответствует полной конверсии красителя в CO_2 и H_2O . По-видимому, в растворе накапливаются более устойчивые к окислению до CO_2 промежуточные продукты, например фталевая, уксусная, щавелевая кислоты.

Квантовый выход фотообесцвечивания Р6Ж ϕ в нулевое время (кинетическую кривую см. на рис. 1) определяли при облучении монохроматическим светом с $\lambda_{\text{в}} = 365$ нм, который полностью поглощался диоксидом титана. Величины ϕ для суспензий с концентрацией красителя 5×10^{-6} ; 1×10^{-5} ; 2.5×10^{-5} и 1×10^{-4} моль/л составили 0.004; 0.005; 0.004 и 0.002 соответственно при погрешности определения 30%. На основании этих данных можно сделать вывод о том, что в диапазоне концентраций 5×10^{-6} - 1×10^{-4} моль/л квантовая эффективность фотокаталитической деструкции Р6Ж не изменяется. По-видимому, скорость процесса определяется эффективностью генерирования при облучении TiO_2 окисляющих агентов — дырок, гидроксильных радикалов, супероксид-аниона, например в следующих реакциях [6, 14]:



Синглетный кислород в полупроводниковых фотокаталитических системах, по-видимому, образуется в незначительных количествах [15], к тому же с родаминовыми красителями он не взаимодействует [16].

Проанализируем роль указанных радикалов в фотоинициированной деструкции Р6Ж в водных суспензиях TiO_2 . Ранее нами было установлено, что $\text{O}_2^{\cdot-}$ обладает низкой реакционной способностью по отношению к родаминовым красителям [16]. Дырки — сильные окисляющие агенты, но окисление ими, во-первых, лимитируется адсорбцией субстрата на поверхности полупроводника, а, во-вторых, положительно заряженный органичес-

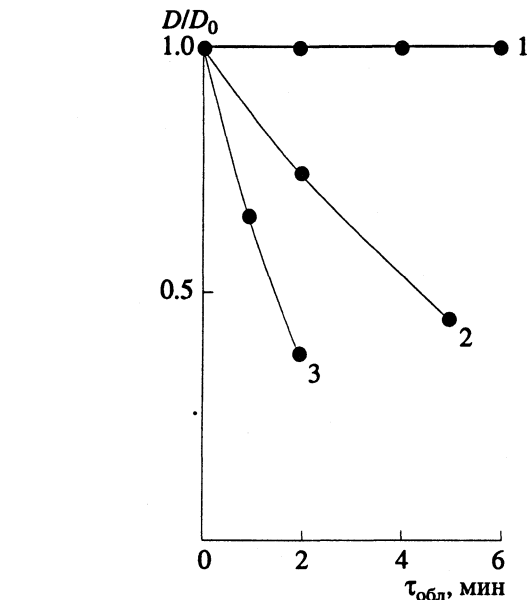


Рис. 1. Кинетические кривые фотообесцвечивания Р6Ж в воде (1) и в водной суспензии TiO_2 (2, 3), $\lambda_{\text{в}} = 365$ нм, концентрации Р6Ж — 10^{-5} моль/л, TiO_2 — 2 г/л. Облучение осуществлялось в условиях аэрирования (1, 3) и насыщения аргоном (2).

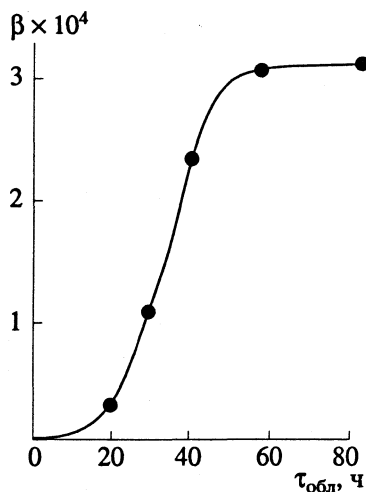


Рис. 2. Кинетическая кривая образования CO_2 (β , моль) при облучении 4×10^{-5} молей Р6Ж в водной суспензии TiO_2 (2 г/л) светом лампы ДРШ-1000, $\lambda_{\text{в}} \geq 320$ нм.

кий катион родамина окисляется с трудом, и, чтобы ответить на вопрос о термодинамической возможности одноэлектронного переноса от катиона Р6Ж к фотогенерированным дыркам TiO_2 в условиях эксперимента, необходимы дополнительные исследования, которые в рамках настоящей работы не проводились.

По нашему мнению, фотоиндуцированное окисление Р6Ж в водных суспензиях TiO_2 осуществляется в основном под действием гидро-

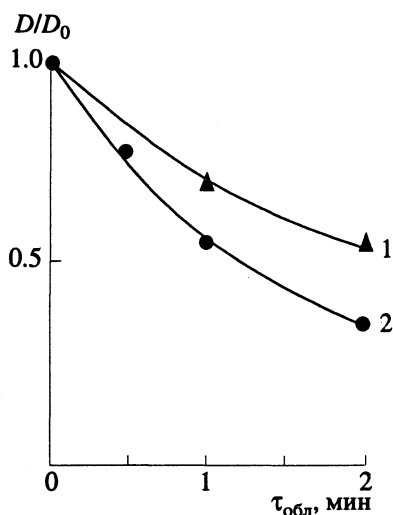


Рис. 3. Фотодеградация Р6Ж (10^{-5} моль/л) в водной суспензии TiO_2 (2 г/л) модификации анатаз А-1 (1) и при использовании платинированной TiO_2 с содержанием платины 1 масс. % (2).

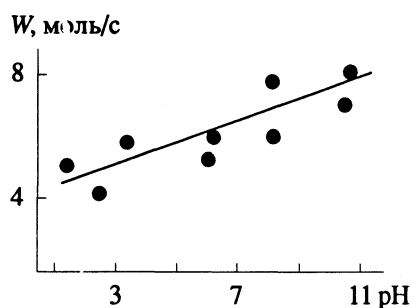


Рис. 4. Зависимость скорости обесцвечивания Р6Ж (10^{-5} моль/л) в водной суспензии TiO_2 (2 г/л) от величины рН среды.

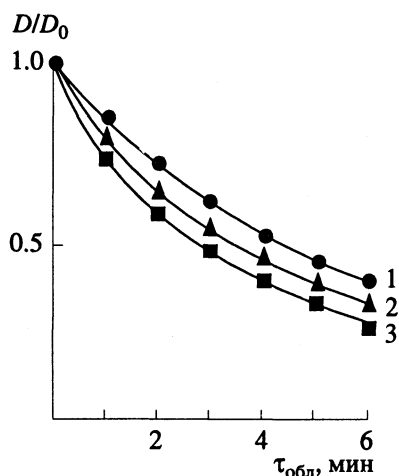


Рис. 5. Кинетические кривые фотообесцвечивания Р6Ж (10^{-5} моль/л) в водной суспензии TiO_2 с концентрацией: 1 – 0.5; 2 – 1; 3 – 2 г/л.

кислых радикалов, которые могут окислять Р6Ж как адсорбированный на поверхности катализатора, так и в растворе с константами скоростей, близкими к контролируемому диффузией пределу [16]. Действительно, введение 1% изопропилового спирта, хорошо известной ловушки гидроксильных радикалов, практически полностью останавливает процесс. Такое же ингибирование спиртом мы наблюдали при изучении обесцвечивания Р6Ж под действием гидроксильных радикалов, генерированных фоторазложением пероксида водорода. Эти данные согласуются с предположением об определяющей роли радикалов $\text{OH}^\cdot$ в фотообесцвечивании Р6Ж в водных суспензиях TiO_2 .

С целью поиска путей интенсификации процесса мы изучили влияние платинирования катализатора на его активность в исследуемом превращении. Известно, что частицы платины на поверхности полупроводника работают как микроэлектроды: электроны переносятся с TiO_2 на металл, при этом происходит эффективное разделение фотогенерированных зарядов, препятствующее их рекомбинации. Увеличение активности катализатора путем платинирования продемонстрировано на примере деструкции органических субстратов различной природы [6, 13]. О влиянии платинирования на фотообесцвечивание Р6Ж можно судить по данным рис. 3, из которых следует, что осаждение 1% платины на анатаз приводит примерно к двухкратному увеличению активности катализатора в исследуемом превращении.

Рост эффективности фотодеструкции Р6Ж мы наблюдали также при увеличении рН суспензии, что видно из данных рис. 4. Полученные результаты показывают, что скорость обесцвечивания красителя от рН зависит незначительно. Так, при изменении величины рН от 1 до 11 она увеличивается примерно в два раза (рис. 4). Ускорение фототрансформации органических соединений на TiO_2 с ростом рН ранее наблюдалось для хлорфенолов [17]. Известно, что фотоактивность TiO_2 зависит от величины рН, изменение которой ведет к изменению структуры поверхности амфотерного диоксида титана [18]. По-видимому, поверхностные гидроксильные группы, образующиеся на частицах TiO_2 в щелочной среде, более эффективно по сравнению с молекулами воды образуют активные гидроксильные радикалы при взаимодействии с фотогенерированными в полупроводнике дырками.

О влиянии концентрации диоксида титана в суспензии на скорость фотоокисления Р6Ж можно судить по данным рис. 5, из которого следует, что при изменении концентрации TiO_2 от 0.5 до 2 г/л эффективность превращения возрастает. Дальнейшее увеличение содержания фотокатализатора нецелесообразно, поскольку к интенсификации процесса не приводит.

Таким образом, в данной работе показано, что полупроводниковые системы для фотокатализа могут быть использованы для деструктивного превращения родаминовых красителей. Исследование закономерностей процесса демонстрирует наличие потенциальных возможностей интенсификации фотоокисления родаминов с целью их применения для очистки сточных вод, содержащих красители этого класса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Okamoto K.I., Yamamoto Y., Tanaka H., Itaya A. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1985. V. 57. N. 7. P. 2023.
2. Sclafani A., Palmisano L., Davi E. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 1991. V. 56. N. 1. P. 113.
3. Wei T.-Y., Wang Y.-Y., Wan C.-C. // Ibid. 1990. V. 55. N. 1. P. 115.
4. Augugliaro V., Palmisano L., Schiavello M. et al. // Appl. Catal. 1991. V. 69. N. 2. P. 323.
5. Al-Sayyed G., D'Oliveira J., Pichat P. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 1991. V. 58. N. 1. P. 99.
6. Hisanaga T., Harada K., Tanaka K. // Ibid. 1990. V. 54. N. 1. P. 113.
7. Ohtani B., Ueda Y., Nishimoto S. et al. // J. Chem. Soc. Perkin Tr. Pt. 2. 1990. N. 11. P. 1955.
8. Low G.K., McEvoy S.R., Matthews R.W. // Chemosphere. 1989. V. 19. N. 10 - 11. P. 1611.
9. Hidaka H., Yamada S., Suenaga S. et al. // J. Mol. Catal. 1990. V. 59. N. 3. P. 279.
10. Brown J., Darwent J. // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. N. 21. P. 4922.
11. Tennakone K., Punchihewwa S., Wickremnayaka S. et al. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 1989. V. 46. N. 2. P. 247.
12. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. С. 374.
13. Nakamatsu H., Kawai T., Koreeda A., Kawai S. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1986. V. 82. Pt. 2. P. 527.
14. Draper R.B., Fox M.A. // Langmuir. 1990. V. 6. N. 8. P. 1396.
15. Richard C., Boule P., Aubry J.-M. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 1991. V. 60. N. 2. P. 235.
16. Кузнецова Н.А., Килимчук Л.Е., Калия О.Л. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 9. С. 2503.
17. D'Oliveira J.C., Al-Sayyed G., Pichat P. // Environ. Sci. Technol. 1990. V. 24. N. 7. P. 990.
18. Ohtani B., Okugawa Y., Nishimoto S., Kagiya T. // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. N. 13. P. 3550.

УДК 577.15.024

ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМА ТЕРМОИНАКТИВАЦИИ
β-ГАЛАКТОЗИДАЗЫ В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ ХРАНЕНИЯ

© 1993 г. Л. Ф. Атякшева, Е. С. Чухрай, О. М. Полторак

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

Поступила в редакцию 23.04.92 г.

Изучена термоинаktivация неочищенных препаратов β-галактозидазы, протекающая по последовательному диссоциативному механизму. Установлено, что хранение неочищенных препаратов β-галактозидазы в буферных и водных растворах приводит к отклонению кинетических кривых термоинаktivации от первого порядка. Для расчета кинетических параметров процесса использован разработанный ранее подход, учитывающий присутствие в неочищенном препарате фермента стабилизирующего фактора.

β-Галактозидаза (КФ 3.2.1.23) катализирует реакцию гидролиза гликозидной связи β-галактозидов. К ее субстратам относится лактоза (молочный сахар), продуктами гидролиза которой являются глюкоза и галактоза. Этот процесс используют при переработке молочной сыворотки в пищевой промышленности и особенно при производстве детского питания. Установление механизма инаktivации β-галактозидазы при промышленных температурах актуально, поскольку позволяет оптимизировать процесс и вести направленный поиск стабилизирующих добавок. В данной работе изучена β-галактозидаза из грибов *Penicillium Canescens*. Методом электронной микроскопии показано [1, 2], что этот фермент является прочным плоским тетрамером с молекулярной массой протомера ~120 кДа. Аналогичная четвертичная структура обнаружена у молекулы β-галактозидазы из *E. coli* [3, 4]. Поскольку очистка белка не влияет на кинетику процесса [1, 2], в данной работе использован неочищенный препарат.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

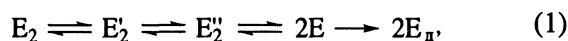
Использовали β-галактозидазу из *Penicillium Canescens* с содержанием белка 15%. Термоинаktivацию фермента проводили при 61°C в фосфат-цитратном и ацетатном буферах, а также в водном растворе. Активность фермента определяли по начальной скорости гидролиза *n*-нитрофенил-β-D-галактопиранозиды при pH 4.2 (оптимум активности фермента) насыщающей концентрации субстрата. Для определения активности инаktivированного фермента использовали три варианта методики: 1) контрольную реакцию также, как и инаktivацию, проводили при 61°C; 2) пробу фермента, инкубированного при 61°C, быстро переносили в реакционную смесь с температурой 20°C и определяли начальную скорость

гидролиза субстрата; 3) пробу фермента либо весь фермент, инкубированный при 61°C, быстро охлаждали, поместив пробирку с образцом в холодную воду; охлажденный фермент затем вводили в реакционную смесь при 20°C и определяли его активность.

Полученные данные использовали для определения эффективной константы скорости инаktivации. Следует отметить, что методики 1 и 2 давали одинаковые значения константы скорости инаktivации фермента, тогда как результаты, полученные с использованием методики 3, существенно отличались.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ранее [1, 2] было показано, что термоинаktivация β-галактозидазы при температурах до 64 - 65°C протекает по последовательному диссоциативному механизму согласно схеме:



где E_2 – стабильный тетрамер, E'_2 и E''_2 – лабильные тетрамеры, E – промежуточная активная форма (димер или мономер), E_d – денатурированный белок. При повышении температуры отдельные стадии схемы (1) становятся кинетически неразличимыми, а сами кинетические кривые спрямляются в полулогарифмических координатах [2] (см. также рис. 1). Задача настоящей работы – изучение влияния условий хранения растворов β-галактозидазы при 5 - 7°C. Мерой стабильности фермента служит эффективная константа скорости инаktivации первого порядка, измеренная при 61°C. Как показало проведенное исследование, фермент наиболее стабилен в 0.2 М фосфат-цитратном буфере. Величина $k_d = (1.5 \pm 0.25) \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ не изменяется в течение 30 суток хранения, тогда как при хранении фермента в водном растворе – возрастает от

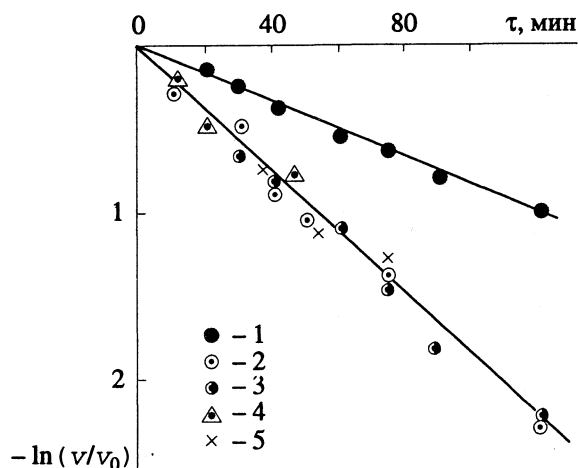


Рис. 1. Кинетические кривые термоинактивации β -галактозидазы в водном растворе при 61°C; определяли активность: 1 – неохлажденного фермента (методика 1 или 2), 2 – охлажденного фермента (методика 3) через 30–60 мин (2), через две недели хранения при 4°C (3), либо проводили повторную термоинактивацию охлажденного фермента через 14 (4) и 30 сут (5) хранения.

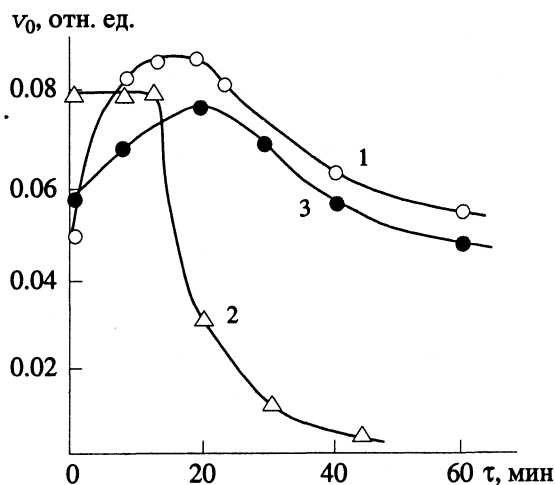


Рис. 2. Кинетические кривые термоинактивации β -галактозидазы после хранения раствора фермента в течение двух недель при 4°C в фосфат-цитратном буфере, pH 5.0 (1) и 6.0 (2) и ацетатном буфере, pH 5.0 (3). Термоинактивацию проводили при 61°C при тех же значениях pH.

1.3×10^{-4} до $2.6 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Согласно [3], анионы буферной системы уменьшают отталкивание положительных зарядов поверхности белковой глобулы за счет анионного связывания, а также вызывают изменения структуры водной среды, способствующие усилению гидрофобных взаимодействий, стабилизирующих структуру белка.

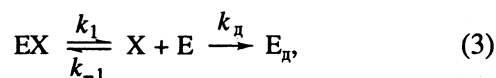
На рис. 1 и в табл. 1 приведены данные, полученные для фермента, прогретого при 61°C, а затем охлажденного до 20°C и хранившегося от 30 мин до 30 сут без потери активности и стабильности в буферных растворах при различных pH и в водном бессолевом растворе. При подобной термообработке помимо инактивации сопутствующих протеиназ инициируется переход из одного активного состояния в другое. Согласно схеме (1) и работе [2], таким состоянием является промежуточная активная форма E. Обнаруженный эффект указывает на необратимость стадии раскрытия “конформационного замка”:



и наличие промежуточной активной формы E. Эффективная константа скорости первого порядка для этой формы также сильно зависит от pH (табл. 1) и согласуется с данными [5].

На рис. 2 приведены кривые термоинактивации β -галактозидазы после хранения ее при pH 5.0 или 6.0 в ацетатном или фосфат-цитратном буферных растворах. Как следует из рис. 2, при pH 6.0 фермент менее стабилен, что согласуется с приведенными выше данными и результатами работы [5]. Природа буфера существенным образом не влияет на величину эффективной

константы скорости инактивации. Особенности приведенных на рис. 2 кинетических кривых являются наличие индукционного периода при хранении фермента в буферном растворе при pH 6.0 и появление максимума активности для фермента, хранившегося в буферном растворе при pH 5.0. В неочищенных растворах ферментов присутствуют примесные белки и полисахариды, стабилизирующие изучаемый фермент. В растворах биополимеров равновесие комплексобразования белка (E) со стабилизирующим фактором (X) устанавливается медленно, поэтому свежеприготовленный раствор может и не содержать заметных количеств комплекса EX. Кинетическим кривым, показанным на рис. 2, отвечает схема:



где X – неизвестная компонента в смеси. Пусть a_1 и a_2 – удельные активности свободного фермента E и его комплекса EX соответственно, при этом

Таблица 1. Эффективные константы скорости ($k \times 10^4, \text{ с}^{-1}$) инактивации “термообработанного” фермента при хранении в водном и буферном растворах

Время хранения, сутки	0	14	30
Буфер pH 5.2	2.4	2.4	2.4
Буфер pH 6.0	21	21	
Вода pH 6	3.5		3.5

Примечание. Термоинактивацию проводили при 61°C при тех же значениях pH.

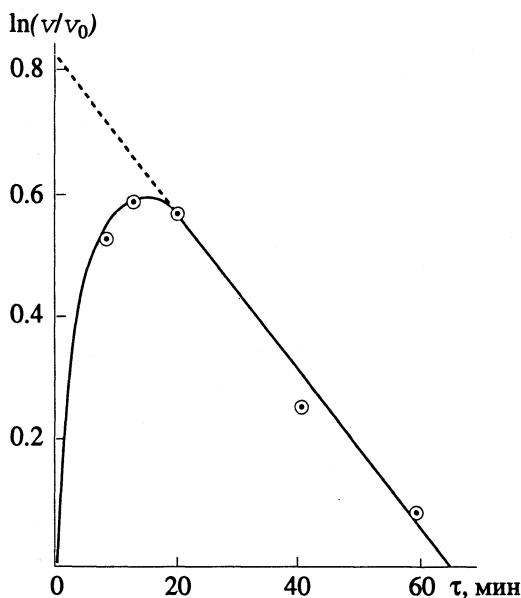


Рис. 3. К определению параметров λ_2 и D_2 уравнения (4) из кинетической кривой термоинактивации с использованием уравнения (5).

$a_1 > a_2$. Для случая, когда комплекс ЕХ неактивен, в работе [6] получено уравнение, выражающее зависимость активности от времени:

$$[EX]/[EX]_0 = (1 - D_1)\exp(-\lambda_1 t) + D_2\exp(-\lambda_2 t),$$

$$[E]/[E]_0 = (D_2 - 1)\exp(-\lambda_1 t) + D_2\exp(-\lambda_2 t),$$

где $\lambda_1 + \lambda_2 = \lambda_1 \lambda_2 = k_1 k_d$,

$$D_1 = \beta_0 \frac{(\lambda_1 - k_1)(1 + 1/\beta_0) + \lambda_2 - k_d}{\lambda_1 - \lambda_2},$$

$$D_2 = \frac{k_1 / (\beta_0 + 1) - \lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2}; \quad \beta_0 = \frac{[E]_0}{[EX]_0}.$$

Пренебрегая активностью белкового комплекса ЕХ, получаем зависимость относительной активности от времени

$$v/v_0 = -(D_2 - 1)\exp(-\lambda_1 t) + 2\exp(-\lambda_2 t), \quad (4)$$

где $\lambda_1 > \lambda_2$. Параметры уравнения (4) λ_1 и λ_2 можно определить графически предложенным в работе [7] способом. Если комплекс ЕХ неактивен, то $\beta_0 = 1.43$. На рис. 3 приведена кинетическая кривая термоинактивации β -галактозидазы в

полулогарифмических координатах (61°C , 0.2 M фосфат-цитратный буфер, $\text{pH } 5.0$), после установления равновесия образования комплекса ЕХ, достигаемого за две недели хранения препарата в холодильнике. В соответствии со схемой (3) термоинактивации комплекса ЕХ, на кинетической кривой имеется начальный участок роста ферментативной активности, за ним следует линейный участок, соответствующий уравнению

$$\ln(v/v_0) = \ln D_2 - \lambda_2 t, \quad (5)$$

так как при $t \gg 1/\lambda_1$ величиной $(D_2 - 1)\exp(-\lambda_1 t)$ в уравнении (4) можно пренебречь. По тангенсу угла наклона и отсекаемому на оси ординат отрезку рассчитываем значения λ_2 и D_2 , равные соответственно $1.2 \times 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$ и 2.27 . Используя их, по тангенсу угла наклона графика, построенного в координатах уравнения [6]:

$$\ln[D_2 \exp(-\lambda_2 t) - v/v_0] = \ln(D_2 - 1) - \lambda_1 t, \quad (6)$$

найдем величину $\lambda_1 = 0.16 \text{ мин}^{-1}$. Параметры λ_1 , λ_2 , D_2 позволяют рассчитать кинетические константы на основании выражений, приведенных в работе [6]:

$$k_1 = \frac{\lambda_2 + (\lambda_1 - \lambda_2) D_2}{1 + 1/\beta_0}; \quad k_d = \lambda_1 \lambda_2 / k_1.$$

Для кривой, представленной на рис. 3, получено $k_1 = 4.5 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, а $k_d = 1.2 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, что удовлетворительно совпадает со значением k для свежеприготовленного фермента из табл. 1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шишкин А.А., Чухрай Е.С., Полторак О.М. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 10. С. 2647.
2. Шишкин А.А., Полторак О.М., Чухрай Е.С. и др. // Там же. 1990. Т. 64. № 8. С. 2169.
3. Karlsson U., Koorajjim S., Zabin J. // J. Ulmstr. Res. 1964. V. 21. P. 335.
4. Goto I., Takashi N., Finle A.Z. // Biochemistry. 1990. V. 14. P. 3480.
5. Шишкин А.А., Атякшева Л.Ф., Полторак О.М., Нахапетян Л.А. // Вестн. Моск. ун-та. Химия. 1990. Т. 31. № 3. С. 232.
6. Чухрай Е.С., Горальский Я., Таилицкий В.Н. и др. // Там же. 1990. Т. 31. № 3. С. 227.
7. Варфоломеев С.Д., Зайцев С.В., Ильина А.Д., Березин И.В. // Молекуляр. биология. 1975. Т. 9. С. 893.

БИОФИЗИЧЕСКАЯ
ХИМИЯ

УДК 541.64

ЭПР-ТОМОГРАФИЯ ЗЕРНА ПШЕНИЦЫ

© 1993 г. О. В. Трофанчук, Р. Г. Яхин, А. В. Анисимов, К. Л. Аминов,
Д. Р. Алеев, Б. М. Одинцов*Российская академия наук, Казанский филиал,
Казанский физико-технический институт*

Поступила в редакцию 12.08.92 г.

Методом ЭПР-томографии исследовано пространственное распределение парамагнитного радикала-зонда ТЕМПО в смеси с уширяющим линию ЭПР реагентом-уширителем (феррицианидом) во временном диапазоне набухания зерна пшеницы "Омская-17" до 96 ч. Установлено существенное различие распределения интенсивности сигнала ЭПР между вариантами с чистым раствором зонда и в смеси с реагентом-уширителем, вероятно, обусловленное селекцией зонда и уширителя на мембранах клеток вследствие разной проницаемости последних для радикала и феррицианида. Обнаружена непроницаемая для феррицианида область локализации зонда в зоне сосудистого пучка. Сделан вывод о перспективности использования реагентов-уширителей для изучения локализации мембран клеток и в ряде случаев тестирования их на целостность.

В последние годы ЭПР-томография (ЭПРТ) становится одним из перспективных методов исследования биологических систем [1]. Суть метода заключается в получении картины пространственного распределения парамагнитных центров (ПЦ) по объему образца на основе ЭПР в неоднородных магнитных полях. Как правило, биологические объекты не содержат естественных ПЦ в должной концентрации, и требуется искусственное внедрение их в исследуемую систему. Примером использования ЭПРТ в биологии являются работы по исследованию процесса набухания зерна через визуализацию картины распространения водорастворимого зонда по объему образца. На основе использования нитроксильного радикала-зонда в [2] установлено его гетерогенное распределение в пределах эндосперма зерна пшеницы при набухании, выявлена зона повышенной концентрации зонда в области зародыша и в центре эндосперма, установлена пространственная локализация зон зерна с высокой проницаемостью для воды. При этом авторы [1] отмечают корреляцию данных ЭПРТ с результатами ЯМР-исследований динамики поступления воды в зерно при набухании [2]. Данные ЯМР свидетельствуют о быстром проникновении воды в часть клеточных структур эндосперма, как предполагается, вследствие нарушения барьерной функции мембран для воды, сахаров и других веществ [3, 4].

Следующий логический шаг в исследованиях набухания зерна – экспериментальное подтверждение факта наличия или отсутствия мембран на пути движения водного раствора радикала, локализация мембранных структур, оценка уровня нарушения их барьерной функции. Получение новой информации по этим вопросам, а также дальнейшая адаптация метода ЭПРТ к исследова-

нию биологических объектов – цель настоящей работы.

Схема исследований в отличие от [1] основана на использовании проникающего через мембраны зонда в смеси с уширяющим линию ЭПР реагентом-уширителем. Технология использования уширителя в ЭПР-спектроскопии биологических объектов успешно используется [5 - 7] и имеет свой аналог в ЯМР-спектроскопии в так называемой технике парамагнитного допинга [8, 9]. Суть этой технологии состоит в выборочном подавлении сигнала ЭПР от спин-зонда в областях биологической системы, куда уширитель может проникнуть вместе с зондом. Если выбран уширитель, не проникающий через мембраны, тогда область подавления сигнала, очевидно, относится к внеклеточному пространству ткани или к клеткам, у которых разрушены мембраны. Остающийся не модифицированный сигнал может быть связан тогда с внутриклеточной областью [7].

Ионы переходных металлов, такие как Cu^{2+} , Ni^{2+} и Fe^{3+} , имеют короткие времена релаксации, и при комнатной температуре их линии ЭПР настолько широки по сравнению с линиями свободных радикалов, что не могут быть обнаружены. Взаимодействие ионов переходных металлов с радикальной меткой приводит к сильному уширению линий ЭПР метки. Механизм взаимодействия аналогичен зависимым от концентрации дипольным и обменным взаимодействиям, приводящим к уширению линии. Уже при концентрациях 10^{-2} М ионы переходных металлов могут чрезвычайно уширить линию спиновой метки. Характер взаимодействия зависит как от зарядов спиновой метки и иона переходного металла, так и от степени перекрывания их электронных орби-

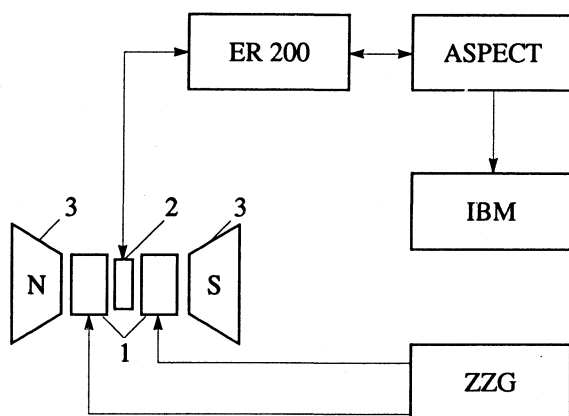


Рис. 1. Блок-схема ЭПР-томографа: 1 – блок градиентных катушек; 2 – образец в держателе гониометра, помещенный в СВЧ-резонатор; 3 – постоянный магнит спектрометра.

талей. Например, ион Fe^{3+} в гемоглобине не уширяет сигнал спиновой метки, а в феррицианиде калия дает сильный эффект [5].

Если ионы переходных металлов образуют комплексы, то они, во многих случаях, не проникают сквозь клеточные мембраны. Поэтому уширяющие агенты на основе таких комплексов могут быть использованы для определения области локализации спинового зонда в гетерогенных системах [3]. Для разделения спектров, соответствующих различным локализациям, может быть использован эффект уширения линий ЭПР под действием парамагнитного комплекса, растворимого лишь в некоторых из микрообластей исследуемой системы [5].

Имеющиеся в литературе примеры использования метода спинового зонда в ЭПР-томографии ограничиваются случаями, когда форма спектра ЭПР в однородном магнитном поле известна и одинакова для всех радикалов в образце [10, 11]. При использовании в качестве зондов нитроксильных радикалов это условие можно считать выполнимым лишь для узкого круга объектов, так как форма спектра зонда зависит от его концентрации, вращательной и трансляционной подвижности, ориентации и характера пространственного распределения. Наличие в системе набора локальных спектров значительно усложняет задачу восстановления пространственного распределения зонда. Вместе с тем, нахождение суммарного пространственного распределения зонда представляет самостоятельный интерес. Практически это может быть достигнуто регистрацией спектров ЭПР при амплитуде модуляции, близкой по величине к полной протяженности спектра нитроксильного радикала в однородном поле [1].

Объектом исследования в настоящей работе были зрелые зерна пшеницы “Омская-17”. В ка-

честве проникающего через мембраны парамагнитного зонда был выбран нитроксильный радикал 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксин (ТЕМПО). В качестве реагента уширителя использовали феррицианид калия $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, растворимый в воде и не проникающий через мембраны по крайней мере за время, в 10 раз превышающее время регистрации томограммы. Образцы экспонировали в течение 16, 19, 22 и 93 ч в водном растворе только радикала 0.09М и в смеси с феррицианидом калия при концентрациях, составляющих 10^{-2} и 0.5М соответственно.

Набухшее зерно вынимали из раствора радикала, раствор смывали дистиллированной водой, после чего остатки воды с поверхности удаляли фильтровальной бумагой. Это позволило исключить из спектров вклад радикалов, адсорбированных на внешней поверхности зерна. Из средней части эндосперма специальным устройством вырезали поперечные слои толщиной 1.5 мм, которые помещали во фторопластовый контейнер, закрепляли в держателе гониометра и помещали в резонатор спектрометра. Образец в резонаторе последовательно поворачивали относительно оси, перпендикулярной направлению градиента магнитного поля с шагом 10° . Таким образом, регистрировали 18 спектров-проекций. Суммарное время регистрации составляло ~ 1 ч. Обработку результатов производили по алгоритмам, описанным в [12].

Для создания линейного градиента магнитного поля использовали специальную томографическую приставку ZZG-1, разработанную в Исследовательском центре Академии наук Германии. Приставка состоит из градиентных катушек гельмгольдовской конфигурации с водяным охлаждением, закрепляемых между полюсами магнита спектрометра ЭПР, и блока управления током через градиентные катушки. Для записи спектров ЭПР использовали спектрометр ER-200 производства фирмы “Bruker”, накоплением и хранением данных в котором управляет компьютер “ASPECT-3000”. Для дальнейшей обработки данные передаются на персональный компьютер типа IBM PC. Блок-схема установки представлена на рис. 1.

На рис. 2 показано влияние уширяющих агентов на спектр ЭПР нитроксильного радикала. Спектр ЭПР водного раствора ТЕМПО (10^{-2} М), представляет собой хорошо разрешенный триплет (рис. 2а). На рис. 2б показан тот же сигнал, уширенный $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (0.5М). В случае, когда в смесь растворов радикала и уширяющего агента помещается многоклеточная биологическая система (рис. 2в), уширенный сигнал вновь превращается в разрешенный триплет, что свидетельствует о наличии внутри образца полупроницаемых структур (проницаемых для радикала и непроницаемых для уширяющего агента).

На рис. 3 приведены томограммы распределения зонда при экспозиции 22 ч, которое по контурам согласуется с приведенным в [1]. Временная динамика проникновения и распространения зонда по объему образца в целом согласуется с временной шкалой распространения воды в процессе набухания по данным ЯМР [4]. Различия в распределении зонда в зависимости от времени экспозиции в растворе радикала, очевидно, обусловлены процессом эффективной диффузии, зависящей от собственного коэффициента самодиффузии зонда в воде, ограничивающего действия полупроницаемых барьеров, извилистости каналов [8]. Сравнение томограмм для различных экспозиций показало, что перераспределение зонда по объему образца во времени происходит немонотонно: сглаживание пиков на томограммах сменяется их обострением, появлением новых, что логично связать с последовательным, ступенчатым характером изменения проницаемости барьеров, регулирующих распространение воды с зондом в процессе набухания зерна.

На рис. 4 приведены томограммы для варианта экспозиции в смеси зонда с уширителем. Эксперимент проводился при градиенте магнитного поля 124 Гс/см в условиях, аналогичных описанным. Различия в распределении зонда в зависимости от времени экспозиции в растворе также обусловлены эффективной диффузией, выравнивающей концентрацию зонда в соседних областях за время порядка десятков часов. Расщепление высокополевой линии ЭПР на две компоненты (рис. 2) связано с присутствием в образце сред с различной полярностью и, как правило, может быть использовано для нахождения распределения спиновых зондов между мембраной и водой [5]. Сравнение томограммы рис. 3 и 4 свидетельствует о гетерогенном распределении зонда в пределах эндосперма, которое, однако, существенно отличается от распределения радикала, полученного без использования уширителя.

Наличие ярко выраженного пика в распределении спинового зонда в области сосудистого пучка, сохраняющегося при длительных (до 93 ч) экспозициях зерна в смеси растворов зонда и уширителя, свидетельствует о существовании области, практически полностью непроницаемой для уширителя. Микроскопически в этой части особенностей в гетерогенности не обнаруживается [9]. Интересно, что вблизи указанной области эндосперма по данным [2] наблюдается локальная зона повышенной проницаемости для воды. В остальные части эндосперма при длительной экспозиции (~90 ч) уширитель постепенно проникает.

Сравнение данных для чистого зонда и смеси с уширителем с очевидностью свидетельствует о влиянии мембран на движение раствора зонда по объему зерна. При этом непроникновение уширителя в ограниченные мембранами компартменты указывает на то, что высокая проницаемость

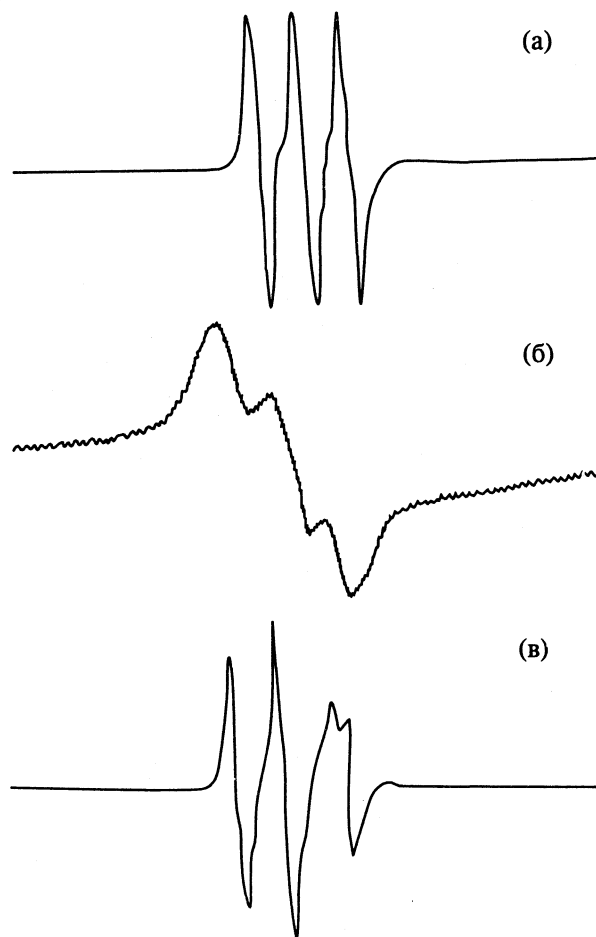


Рис. 2. Спектры ЭПР: (а) – водный раствор ТЕМПО ($10^{-2}M$); (б) – смесь водных растворов ТЕМПО ($10^{-2}M$) и $K_3Fe(CN)_6$ (0.5M); (в) – в эту смесь добавлены зерна пшеницы (экспозиция в растворе 15 ч).

мембран для воды связана не с повреждением мембран, а скорее, с регуляторным увеличением их проницаемости для своевременного включения всего механизма активации прорастания, происходящего только при достаточно быстром и значительном поступлении воды в зерно. С методической точки зрения, полученные результаты свидетельствуют о перспективности ЭПРТ с использованием реагентов-уширителей для исследования путей проникновения, динамики распространения водного раствора зонда с локализацией мембранных систем и сопутствующей оценкой целостности мембран. Последняя наиболее эффективно может быть реализована после специальных экспериментов по установлению факта проникновения или непроникновения уширителя через мембраны клеток.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность Е.А. Головиной за ценные советы и К.М. Салихову – за полезные замечания.

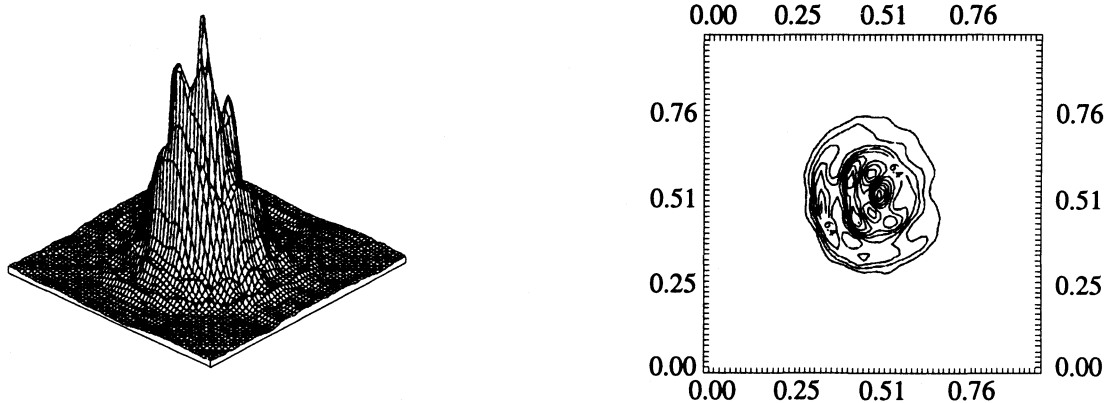


Рис. 3. Пространственное распределение спинового зонда в виде карты уровней (справа) и рельефной поверхности (слева) в относительных единицах в зерне пшеницы. Экспозиция в 0.09M растворе ТЕМПО – 22 ч.

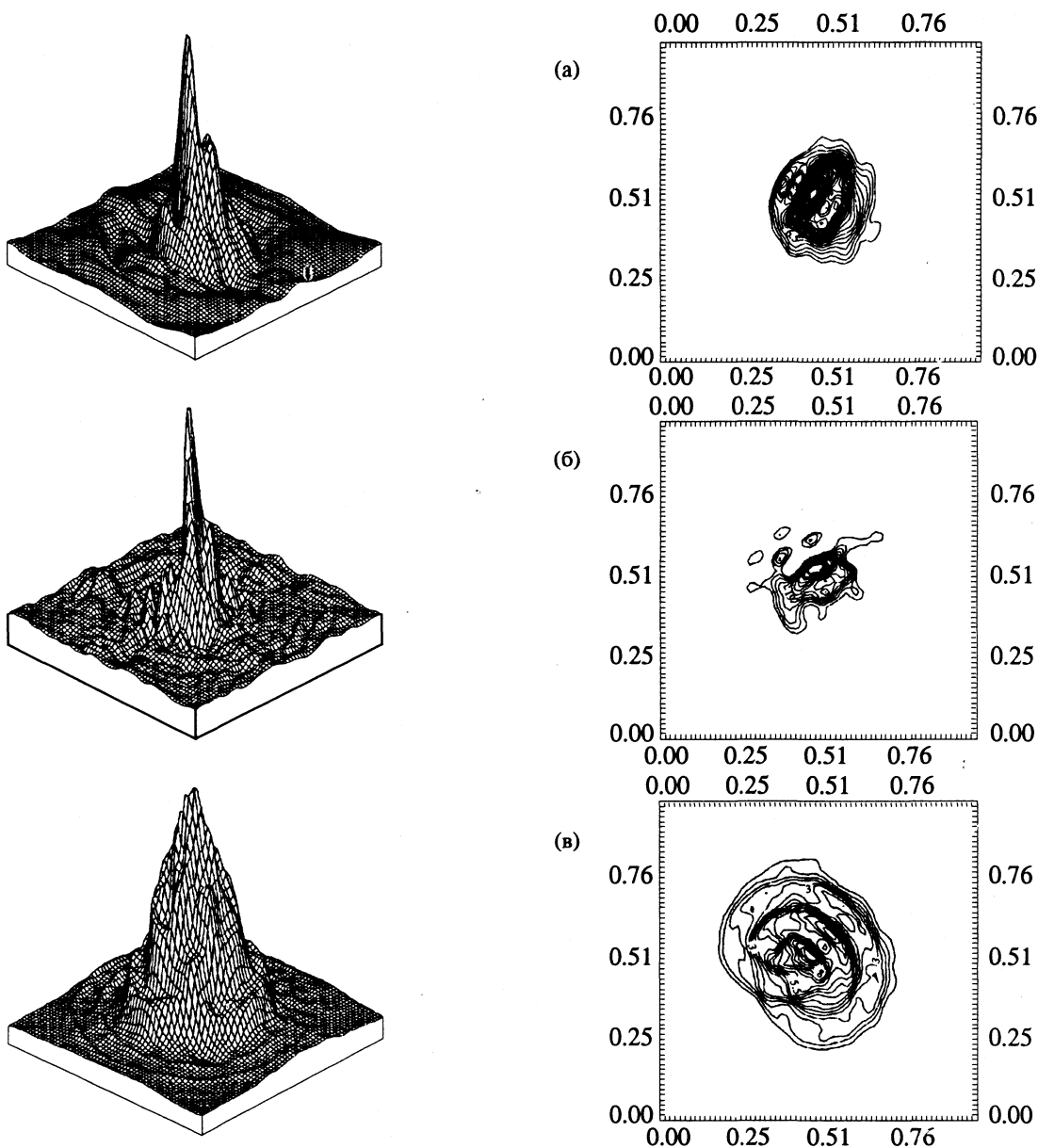


Рис. 4. Пространственное распределение спинового зонда в виде карты уровней (справа) и рельефной поверхности (слева) в относительных единицах в зерне пшеницы. Экспозиция в смеси растворов ТЕМПО ($10^{-2} M$) и $K_3Fe(CN)_6$ (0.5M) – 15 (а), 21 (б) и 96 ч (в). Перед съемкой – повторная экспозиция в $10^{-2} M$ водном растворе ТЕМПО в течение 7.5 мин.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yakimchenko O.E., Smirnov A.I., Lebedev Ya.S.* // Appl. Magn. Res. 1990. V. 1. N. 1. P. 1.
2. *Смирнов А.И., Якимченко О.Е., Аксёнов С.И. и др.* // Физиология растений, 1988. Т. 35. № 4. С. 663.
3. *Кузнецов А.Н., Лившиц В.А.* // Журн. физ. химии. 1974. Т. 48. № 12. С. 2995.
4. *Аксёнов С.И., Головина Е.А.* // Физиология растений. 1986. Т. 33. № 1. С. 150.
5. *Philip D. Morse* // Structure and Properties of Cell Membranes. CRC Press, Inc., Boca Raton, 1985. V. 3. P. 195.
6. *Berg S., Nesbitt D.* // Biochim. Biophys. Acta. 1979. V. 548. P. 608.
7. *Keith A.D.* // Sci. 1974. V. 183. N. 4125. P. 666.
8. *Coulou I., Outhred R.* // Biochim. Biophys. Acta. 1972. V. 288. P. 254.
9. *Анисимов А.В., Евarestов А.С., Самуилова И.Ф., Гусев Н.А.* // Докл. АН СССР. 1983. Т. 271. С. 1246.
10. *Якимченко О.Е., Лебедев Я.С.* // Хим. физика. 1983. Т. 2. № 4. С. 445.
11. *Кузнецов А.Н.* Метод спинного зонда. М.: Наука, 1976.
12. *Аминов К.Л., Одинцов Б.М. и др.* // Тез. докл. V Всесоюз. симп. по вычислительной томографии. Звенигород, 1991. С. 57.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 536.421.1

ИССЛЕДОВАНИЕ КОНТАКТНОГО ПЛАВЛЕНИЯ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

© 1993 г. В. С. Знаменский*, П. А. Савинцев*, П. Ф. Зильберман**

*Кабардино-Балкарский государственный университет

**Кабардино-Балкарский аграрный институт, Нальчик

Поступила в редакцию 18.08.92 г.

Реализована программная модель и проведено моделирование контактного плавления ионной системы NaCl–KCl на основе метода молекулярной динамики. Исследовано поведение модели при различных температурах и внешних электрических полях. Получено согласие результатов с данными экспериментов.

Контактное плавление ионных кристаллов находит в настоящее время широкое практическое и теоретическое применение. Известен ряд основополагающих работ по природе и механизму контактного плавления [1 - 6]. При этом экспериментально показано, что контактному плавлению предшествует диффузионный процесс, протекающий в твердой фазе вблизи температуры контактного плавления, в результате которого образуется в контакте легкоплавкая прослойка. Состав этой прослойки и температуру контактного плавления можно определить по диаграмме плавкости системы.

Развитие современных вычислительных машин и численных методов позволило в настоящее время проводить моделирование молекулярных процессов, используя потенциалы взаимодействия между частицами. Предложено множество видов потенциалов для различных систем. Описание взаимодействия ионных систем наиболее часто проводят на основе потенциалов Фуми-Тоси, Полинга, учитывающих кулоновское взаимодействие, конечные размеры ионов, силы Ван-дер-Ваальса [7].

Для моделирования явления контактного плавления интерес представляет метод молекулярной динамики (МД), заключающийся в получении на ЭВМ, на основе решений уравнений классической механики Ньютона, координат и скоростей движения частиц, входящих в расчетную ячейку, и в дальнейшей статистической обработке множества этих микроскопических ре-

зультатов для получения макроскопических, например, термодинамических величин [8].

Нами реализован метод МД для системы ионов трех типов, в трехмерной постановке. Проведено моделирование системы ионов Na, Cl, K, образующих контакт веществ NaCl и KCl. Параметры молекулярно-динамической модели следующие.

1) Сила взаимодействия пары ионов определяется, исходя из простейшего потенциала парного взаимодействия кулоновского типа с обратной степенью расстояния (по Полингу [9]). Мы использовали значение показателя степени $p = 8$.

2) Значения масс и радиусов, характеризующих размер ионов, приведены в табл. 1.

3) Количество ионов в расчетном кубе: Na – 54, Cl – 108, K – 54.

4) Использовались периодические граничные условия, при которых постоянны размеры ячейки. Длина грани расчетного куба 2.35513 нм.

Интегрирование производилось с шагом по времени 6.23 фемтосекунд. Коррекция скорости под заданную температуру производилась на каждом втором шаге. Коррекция скорости включала “зануление” скорости центра масс всех 216 частиц. Значения координат и скоростей для дальнейшей обработки записывались на внешнюю память приблизительно через 0.4 пс. Статистические параметры для каждой точки рассчитывались по результатам моделирования системы в течение 14 пс модельного времени, на что необходимо около 10 ч машинного времени персонального компьютера типа IBM PC/AT-286 (тактовая частота 12 МГц) с арифметическим сопроцессором 287. Язык программирования – Си.

Исследовалась зависимость парциальных коэффициентов диффузии от температуры, а также влияние внешнего электрического поля на диффузию. Учет внешнего электрического поля про-

Таблица 1. Значения масс и эффективных размеров ионов, использованные в расчетах

Параметр	Na	Cl	K
$m \times 10^{27}$, кг	38.176	58.872	64.7
$s \times 10^{10}$, м	0.77	1.55	1.13

изводился добавлением постоянных составляющих в рассчитываемые значения суммарных сил, действующих на каждую частицу. Расчет коэффициентов самодиффузии производился, исходя из полученных зависимостей среднеквадратичного смещения частиц от начального положения. Квадраты средних отклонений для частиц каждого типа (усреднение по ансамблю частиц), полученные в заданные моменты времени, подвергались линейному парному регрессионному анализу для определения параметров эмпирической линейной зависимости

$$Q(i) = D(i)/6 + C(i),$$

где $D(i)$ – коэффициент самодиффузии для ионов i -го типа; $Q(i)$ – квадраты среднеквадратичного отклонения; $C(i)$ – константы, которые нами не учитывались.

В качестве начальных значений использовалось нереальное сверхрегулярное расположение частиц, т.е. частицы занимали в нулевой момент времени строго узлы правильной кубической решетки с одинаковым шагом. Это, по нашему мнению, позволило стандартизовать начальные условия по координатам, выделив эффект контакта в идеальном виде, что необходимо пока делать, учитывая большое время счета программ на имеющихся вычислительных средствах и связанную с этим трудность получения данных для полноценной статистической обработки. В качестве исходных использовались также координаты, полученные по прошествии некоторого интервала времени от сверхрегулярного состояния, когда динамика ионов уже пришла в состояние квазиравновесных возмущенных колебаний, но переход ионов в соседние атомные плоскости еще не происходил.

В половине расчетного куба помещались ионы Na и Cl, в другой – ионы K и Cl так, что 6 ближайших соседей по кубической решетке для каждого иона имели с ним противоположный знак заряда. Направление поля в численных экспериментах соответствовало нормали к границе раздела веществ. Начальные скорости выбирались случайным образом, затем корректировались для соответствия кинетической энергии частиц заданной температуре и для зануления скорости центра масс всех 216 частиц.

Полученные результаты показали, что когда кристаллы приведены в контакт, диффузия в зоне контакта намного превышает диффузию ионов, находящихся в отдельных кристаллах. Визуализация траекторий частиц позволила показать, что именно эти процессы в зоне контакта и обеспечивают образование легкоплавкой прослойки, при этом в процессе участвует очень тонкий слой частиц. Моделирование проводилось для различных температур опыта, которые охватывают примерно протекание контактного плавления в твердой фазе, вблизи точки плавления и в распла-

ве. Это позволило определить изменение структуры и свойств изученных систем с изменением температуры.

Изучение температурных зависимостей коэффициентов самодиффузии показало, что вблизи контактного плавления коэффициенты диффузии начинают резко возрастать и достигают величин порядка 10^{-5} см²/с при температуре контактного плавления. Начиная с температуры контактного плавления, диффузия возрастает, подчиняясь экспоненциальному закону

$$D = D_0 \exp(-E/kT).$$

Степень соответствия результатов, полученных в численных экспериментах, экспоненциальному закону показана на рис. 1, где отрезки прямых на графике являются линейной аппроксима-

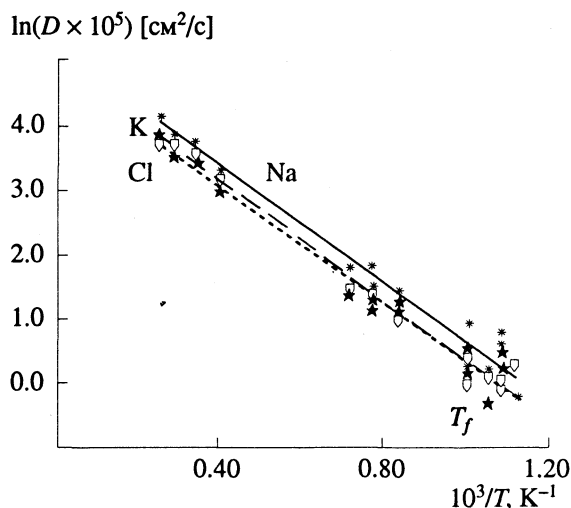


Рис. 1. Полученные методом МД коэффициенты самодиффузии ионов Na, Cl, K на контактной границе системы NaCl–KCl.

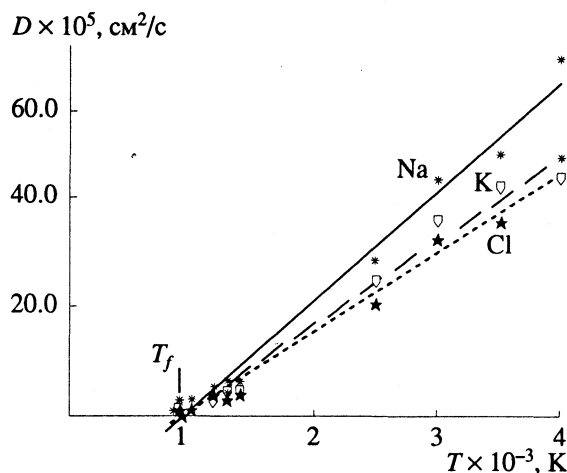


Рис. 2. Коэффициенты самодиффузии ионов Na, Cl, K на контактной границе системы NaCl–KCl в зависимости от температуры, T_f – температура контактного плавления.

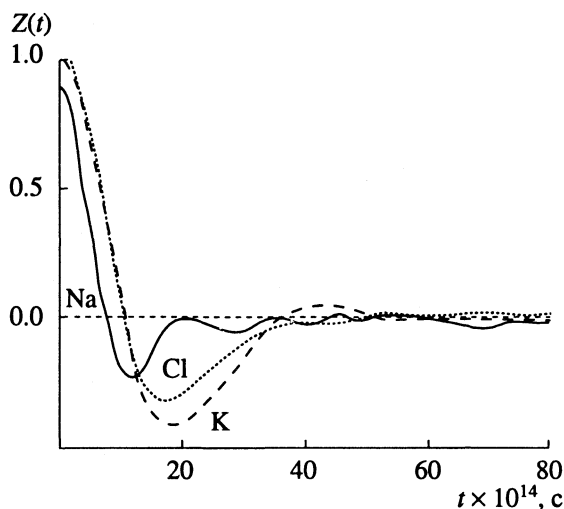


Рис. 3. Автокорреляционные функции скорости для ионов Na, Cl, K, полученные при 932 К – температуре контактного плавления системы NaCl–KCl.

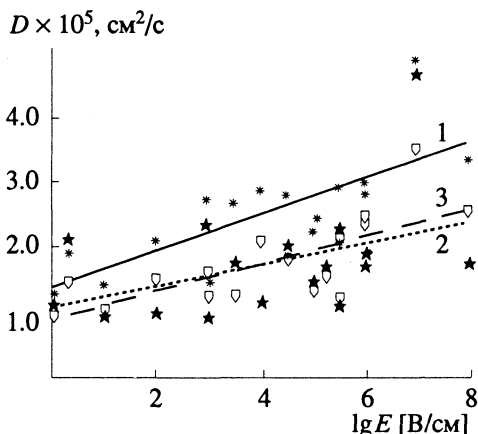


Рис. 4. Коэффициенты самодиффузии для ионов Na (1), Cl (2), K (3) в зависимости от величины внешнего электрического поля для системы ионов, образующих контактную границу NaCl–KCl (поле нормально к границе).

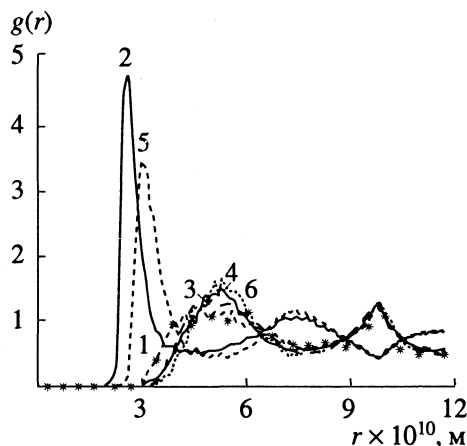


Рис. 5. Парциальные радиальные функции распределения для системы ионов Na, Cl, K при их полном перемешивании: Na–Na (1), Na–Cl (2), Cl–Cl (3), K–Na (4), K–Cl (5), K–K (6).

цией вычисленных коэффициентов самодиффузии для ионов Na, K и Cl.

На рис. 2 приведена температурная зависимость коэффициентов самодиффузии ионов $D(T)$ в расплаве на контактной границе. Из рис. 2 видно, что прямые, линейно аппроксимирующие значения коэффициентов самодиффузии для ионов Na, Cl, K, сходятся к малому значению D при $T = T_f$, что соответствует появлению (в рассматриваемом масштабе графика) диффузии при температуре контактного плавления T_f .

Быстроту изменения скоростей частиц в результате взаимодействия в расплаве отражают нормализованные автокорреляционные функции скоростей. Для их расчета использовалось соотношение

$$Z(t) = (m/(3kT)) \langle V(t_0) \times V(t) \rangle,$$

где усреднение $\langle \dots \rangle$ проводилось и по ансамблю частиц, и по времени t_0 , и по начальным условиям. На рис. 3 приведены автокорреляционные функции скорости для ионов Na, Cl, K, полученные при 932 К – температуре контактного плавления системы NaCl–KCl. Как среднеквадратичное смещение, так и автокорреляционные функции скорости соответствуют диффузионным процессам.

Следует отметить, что получаемые значения диффузии в повторяющихся опытах со случайными распределениями по частицам начальных скоростей, по средней кинетической энергии, соответствующей температуре вблизи контактного плавления, могут различаться почти в два раза, причем это не связано с флуктуацией во времени, так как в продолжение одного опыта процесс диффузии стабилизируется на определенном значении коэффициентов диффузии. В численных экспериментах проявилось также свойство молекулярно-динамической модели при температурах, сравнимых с температурой плавления, заключающееся в том, что наблюдается в начальный период времени затухание процесса диффузии, пока коэффициенты диффузии не стабилизируются на определенных значениях, или, при меньших температурах, с точностью проведения эксперимента, не обратятся в нуль. Этот период времени значительно превышает время релаксации системы и, возможно, отражает отмеченную, например, в работе [10] искусственную стабилизацию структуры для кубических решеток кубическими граничными условиями.

Широкое использование явления контактного плавления обеспечено возможностью его интенсификации и управления за счет внешних воздействий. В качестве таковых используется облучение электромагнитными и гравитационными полями [4–6]. Для ионных систем наиболее эффективны действия электрических полей. В связи с этим методом МД было проведено моделирование влияния внешнего электрического поля на процесс контактного плавления. Влияние поля

реализовывалось путем добавления дополнительной силы, действующей на каждый ион, и появляющейся за счет этого поля. Сила принимала положительное или отрицательное значение по выбранному направлению в соответствии со знаком заряда иона. Получено, что с увеличением напряженности электрического поля наблюдается увеличение коэффициента самодиффузии (рис. 4). Полученные данные хорошо согласуются с результатами работы [6].

Расчеты, проведенные для парциальной радиальной функции распределения (рис. 5), показали хорошее согласие с результатами работы [7]. Радиальная функция распределения имеет осциллирующий характер. Для парциальной радиальной функции распределения можно выделить две группы зависимостей. Одну из них составляют взаимодействия ионов Na–Na, Cl–Cl, K–K, Na–K, другую Na–Cl, K–Cl. Для взаимодействия Na–Cl первый максимум расположен на расстоянии 2.5 Å, для K–Cl – на расстоянии 3 Å. Для взаимодействий Na–Na, Cl–Cl, K–K, Na–K эти максимумы расположены на расстоянии ~5 Å, причем более размыты. Парциальная радиальная функция распределения Na–Na имеет наиболее размытый первый максимум, причем кривая доходит до района первого максимума радиальных функций Na–Cl, K–Cl, что свидетельствует о степени проникновения ионов Na. Расчеты были проведены для температуры, которая соответствует наличию расплава в зоне контакта. Существенного влияния электрического поля порядка 100 кВ/см на радиальные функции распределения не обнаружено для данной температуры опыта.

Таким образом, методом МД проведено моделирование контактного плавления, показана существенная роль граничной диффузии в процессе образования легкоплавкой прослойки. Проведенное моделирование влияния внешнего электрического поля показало определенную степень влияния электрического поля на коэффициенты диффузии ионов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Саратовкин Д.Д., Савинцев П.А. // Докл. АН СССР. Физическая химия. 1941. Т. 33. № 4. С. 303.
2. Савинцев П.А., Аверичева В.Е., Зленко В.Я., Вяткина А.В. // Изв. Томск. политехн. ин-та. 1960. Т. 105. С. 222.
3. Савинцев П.А., Исаков Ж.А., Зильберман П.Ф. // Укр. хим. журн. 1980. Т. 46. № 7. С. 716.
4. Зильберман П.Ф., Савинцев П.А., Исаков Ж.А. // Физика и химия обработки материалов. 1981. № 5. С. 86.
5. Савинцев П.А., Зильберман П.Ф., Савинцев С.П. Физика контактного плавления. Учебное пособие. Нальчик: Изд-во КБГУ, 1987. С. 80.
6. Зильберман П.Ф., Савинцев П.А. // Расплавы. 1987. Т. 1. № 1. С. 80.
7. Sangster M.J.L., Dixon M. // Advances in Physics. 1976. V. 25. N. 3. P. 247.
8. Хокни Р., Иствуд Дж. Численное моделирование методом частиц. М.: Мир, 1987. С. 638.
9. Паулинг Л. Природа химической связи. М.: Изд-во иностр. лит., 1957.
10. Павлов В.В. Затвердевание и его молекулярная модель. М.: Наука, 1985. С. 200.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 542.61

КИНЕТИКА ТВЕРДОФАЗНОЙ ЭКСТРАКЦИИ МЕДИ ПРИ МЕХАНОАКТИВАЦИИ ЕЕ СОЕДИНЕНИЙ В СМЕСИ С СОЛЯМИ АММОНИЯ

© 1993 г. С. Ф. Тимашев, А. Б. Соловьева, М. А. Ляпунова, И. В. Колбанев

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

Поступила в редакцию 05.11.92 г.

Изучены особенности кинетики твердофазной экстракции меди при механоактивируемом взаимодействии бикарбоната аммония с оксидом меди. Показано, что закономерности процесса могут быть поняты на основе представлений о тепловом интермиттансе – развитии в условиях механических воздействий сверхтемпературных динамических флуктуаций.

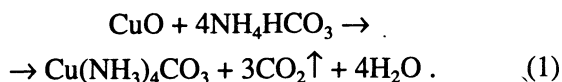
Реакция взаимодействия оксида меди с водным раствором аммиака, приводящая к образованию растворимых амминных комплексов меди, лежит в основе гидрометаллургического процесса извлечения меди из руд (рудного огарка) [1]. Однако такие гетерогенные процессы выщелачивания малоэффективны, протекают с небольшой скоростью. В данной работе показано, что образование амминных комплексов меди в механохимической реакции оксида меди с бикарбонатом аммония может происходить с высокими выходами и скоростью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве медьсодержащих соединений использовали соли – CuSO_4 , CuCl_2 , оксиды – CuO , Cu_2O , а также предварительно измельченные в порошок с размерами частиц 50 - 300 мкм медьсодержащие сплавы – латунь и бронза. Соли аммония – бикарбонат, карбонат, хлорид, сульфат, ацетат и цитрат квалификации “х. ч.” применяли без дополнительной очистки. Реакцию комплексообразования проводили в условиях твердофазного перемешивания в лабораторном стальном реакторе, снабженном стальной мешалкой с тефлоновыми лопастями. Скорость вращения мешалки составляла 2000 и 3600 об/мин. Зазор между внутренней поверхностью реактора и лопастями составлял 0.5 мм. Температура процесса менялась от –25 до 30°C. За кинетикой процесса следили, определяя спектрофотометрически (“Specord M-40”) количество образовавшегося аммиаката меди по изменению интенсивности полосы поглощения $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4$ ($\lambda = 660$ нм). Спектры ЭПР снимали на ЭПР-спектрометре “Bruker” при комнатной температуре.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По данным ЭПР-спектроскопии [2] и элементного анализа при механохимическом взаимодействии меди и ее соединений с солями аммония происходит образование четырехкоординатных аммиакатов двухвалентной меди. Наиболее активны в условиях проведения данного механохимического процесса карбонат и бикарбонат аммония, хотя в высокоэнергонапряженных измельчительных аппаратах, в частности вибрационных шаровых мельницах реализовалось достаточно эффективное взаимодействие оксида меди с сульфатом и с хлоридом аммония. Особенности кинетики процесса оказалось удобным представить для случая реакции взаимодействия бикарбоната аммония и оксида меди:



Глубина (степень) превращения реакции при использовании оксида меди аналитической чистоты в виде поликристаллического порошка с размерами частиц 50 - 200 мкм не зависела от скорости перемешивания и составляла от 50 до 95% в зависимости от температуры. Аммиакат двухвалентной меди получался в виде кристаллов яркосинего цвета; непрореагировавший оксид меди оставался в виде частиц с характерными размерами 50 - 100 мкм.

Типичные кинетические кривые образования аммиаката меди в изучаемом процессе при разных температурах приведены на рис. 1. Полученные результаты могут быть описаны в представлениях кинетики реакции первого порядка

$$M(t, T) = M_{\max}(T)[1 - \exp(-kt)], \quad (2)$$

где M – степень превращения (измеряется по количеству экстрагируемой меди), t – время, T – абсолютная температура, k – эффективная константа скорости процесса. Зависимость $k(T)$ пред-

ставлена на рис. 2. Заметим, что в пределах подаваемых мощностей (при варьировании скорости перемешивания) величины k практически не изменялись. В условиях эксперимента максимальная степень превращения $M_{\max}$ оказалась зависящей от температуры (рис. 3). При $T > 310$ К эксперименты не проводились из-за заметного термического разложения карбоната аммония. В отсутствие такого разложения ожидаемая зависимость $M_{\max}(T)$ представляется пунктирной кривой на рис. 3.

Основная проблема при обсуждении результатов экспериментов состоит в представлении адекватного механизма твердофазного процесса – образования аммиакатов меди с экстрагированием меди из всего объема исходных твердых частиц оксида меди макроскопических размеров. Очевидно, что в используемых мешалках не происходит дробления исходных частиц до молекулярных размеров. Механическое воздействие вращающихся лопастей мешалки на частицы оксида меди приводит к их расколу на частицы размерами в микроны и десятки микрон с образованием, по-видимому, и мелкодисперсной (десятые и, возможно, сотые доли микрона) коллоидной фракции, составляющей незначительную долю от общей массы. Такие расколы частиц оксида меди требуют характерных для твердофазных процессов высоких энергонапряжений при выходах продуктов реакций 0.1 - 1.0 моль/МДж и приводят к образованию новой поверхности расколов с высокой химической активностью, обусловленной локальными тепловыделениями и релаксационными перестройками не только в сильно неравновесных поверхностных слоях, но и в макроскопических по размерам (~доли мкм) приповерхностных (относительно образующейся поверхности) областях объема частиц. Процессы термонеупругой релаксации в макроскопических (≥ 10 нм) структурно неравновесных фрагментах объема реального твердого тела, происходящие с частичной перестройкой метастабильных фрагментов (при этом суммарная свободная энергия таких фрагментов может как уменьшиться, так и увеличиться), оказываются затянутыми по времени [3 - 8] и могут продуцировать локальные (≤ 1 нм), охватывающие лишь несколько химических связей сверхтемпературные динамические флуктуации, определяющие эффекты интермиттанса в кинетике химического превращения [7].

Важно отметить, что в рассматриваемой твердофазной смеси высокие локальные тепловыделения реализуются, по-видимому, только при расколах частиц оксида меди. При этом процессы термоупругой релаксации охватывают макроскопические области кристаллитов, и в результате таких релаксационных процессов генерируются сверхтемпературные флуктуации. Индивидуальные соли аммония в условиях механоактивации в мешалках, как показали специально поставленные эксперименты, стабильны и практически не подвергаются деструкции с выделением аммиака,

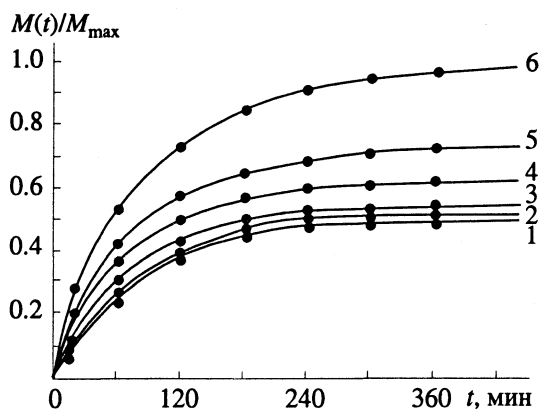


Рис. 1. Кинетические зависимости количества образовавшегося аммиаката меди $M(t, T)$ от времени при мольном соотношении $\text{CuO} : (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 = 1 : 1.2$ при различных температурах: 1 – 25, 2 – 15, 3 – 0, 4 – 10, 5 – 22, 6 – 30°C.

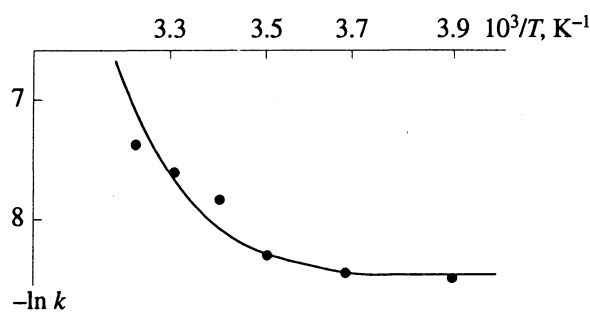


Рис. 2. Температурная зависимость константы скорости k : точки – экспериментальные данные, линия – расчетная зависимость, полученная при значениях параметров: $k = 2.03 \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$, $k/\eta = 0.92 \times 10^{-5}$, $Q = 14.5 \text{ ккал/моль}$.

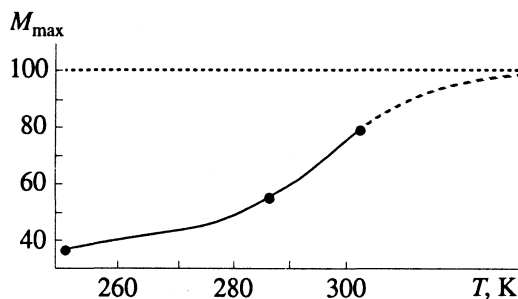


Рис. 3. Зависимость максимальной степени превращения от температуры.

что позволяет однозначно делать вывод о преимущественной реализации процесса (1) в условиях эксперимента. Это дает основание полагать, что повышение реакционной способности солей, связанное, по-видимому, с образованием аммиака в колебательно-возбужденном состоянии, обусловливается локальными тепловыделениями и релаксационными процессами при расколах частиц оксида меди. Указанные процессы сопро-

вождаются взаимодействием активированного аммиака с ионами меди в приповерхностной области скола с образованием аммиаков меди. Тем самым реализуется экстракция меди, поскольку для образующихся аммиаков меди, являющихся водорастворимыми комплексами, должна быть характерна высокая подвижность по поверхности скола. Для образующихся сколов частиц диоксида меди должна быть характерна высокая концентрация трещин, поскольку “вкачиваемая” в условиях эксперимента при механоактивации энергия на порядки превосходит минимально необходимую для раскалывания величину. В таких условиях аммиак, образующийся при разрушении солей аммония, проникает во все возникающие трещины, что приводит вследствие эффекта Ребиндера к уменьшению прочности частичек оксида меди. Процессы такого многократного перемалывания частиц оксида с образованием новой поверхности обуславливают образование аммиаков меди с участием ионов меди, первоначально распределенных по всему объему частиц оксида. Этому способствует также высокая подвижность аммиаков меди, которые эффективно “стекают” с отрелаксированных участков поверхности (своего рода – “спилловер” аммиаков меди) и формируют собственную фазу.

Возможно, наблюдаемая температурная зависимость $M_{\max}(T)$ (рис. 3) отражает активационный характер поверхностной диффузии аммиаков меди по образующимся сколам и трещинам частиц оксида меди с последующим выпадением аммиаков меди в виде дисперсной фазы. Вследствие таких релаксационных процессов образуется твердый отход с остаточным содержанием меди (от 5 до 50% от исходного количества). Заметим, что фаза аммиаков легко “вымывается” из результирующей смеси небольшим количеством горячей воды.

Наблюдаемый (см. рис. 2) характер зависимости $k(T)$ (аррениусовский вид при $T > 295$ К и практическая независимость от температуры при меньших температурах) может быть понят на основе представлений [7] о тепловом интермиттансе – развитии в условиях механоактивации сверхтемпературных динамических флуктуаций, обуславливающих кинетику превращений в “низкотемпературной” области [3 - 6]. Согласно [7, 8],

$$k(T) = \kappa + \eta \frac{Q}{RT} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \quad (3)$$

где κ – “низкотемпературный” (в условиях механоактивации) предел константы скорости; η – мо-

дельный параметр [7], характеризующий эффективность перераспределения энергии на реакционной химической связи. Как следует из рис. 2, зависимость (3) может описывать экспериментальные данные.

Обсужденные особенности кинетики механохимического превращения – твердофазной экстракции меди по всему объему исходных твердых частиц, размер которых превышал 100 мкм, по-видимому, носят общий характер. В условиях механохимической активации для включения в химический процесс атомарных компонентов, распределенных по всему объему частиц, нет необходимости переводить всю твердофазную матрицу в газообразное (как при газофазном синтезе) или в растворенное (как при гидрометаллургических процессах) состояние. Эффективный перенос атомарных комплексов, их “спилловер”, с выпадением комплексов в виде отдельных фаз реализуется вследствие высокой подвижности образующихся хемосорбционных комплексов. Это позволяет рассматривать механохимические технологии твердофазного синтеза новых веществ, переработки твердых отходов с извлечением ценных микрокомпонентов как весьма перспективные энерго- и ресурсосберегающие экологически чистые технологии. Последнее обстоятельство связано с тем, что при механоактивации удается исключить воду из технологических циклов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Снурников А.П.* Комплексное использование сырья в цветной металлургии. М.: Металлургия, 1977. 330 с.
2. *Соловьева А.Б., Ляпунова М.А., Колбанев И.В. и др.* // XI Всесоюз. симп. по механохимии и механоэмиссии твердых тел. Тез. докл. Чернигов, 1990. С. 59.
3. *Тимашев С.Ф.* // Докл. АН СССР. 1984. Т. 276. С. 898.
4. *Тимашев С.Ф.* // Там же. 1984. Т. 279. С. 1407.
5. *Тимашев С.Ф.* // Там же. 1985. Т. 281. С. 112.
6. *Benderskii V.A., Efimov I.O., Krivenko A.G.* // J. Electroanal. Chem. 1991. V. 315. P. 29.
7. *Тимашев С.Ф.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. С. 846.
8. *Тимашев С.Ф., Трахтенберг Л.И.* // Там же. 1993. Т. 67. № 3.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 537.312

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ

© 1993 г. В. В. Громов

Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

Поступила в редакцию 10.11.92 г.

Показано, что при воздействии ускоренных электронов и гамма-квантов решающее влияние на электрофизические свойства высокотемпературных сверхпроводящих (ВТСП) керамических материалов оказывают процессы миграции кислорода и радиационно-химические превращения медь-кислородных центров на поверхности зерен сверхпроводящих материалов. Аналогичные эффекты определяют изменение электропроводности и ΔT_c при облучении ВТСП-керамик в различных газовых средах.

Анализ данных по воздействию ионизирующего излучения на свойства высокотемпературных сверхпроводящих (ВТСП) керамических материалов показывает, что наблюдаемые эффекты (изменение температуры и ширины сверхпроводящего перехода, величины критического тока и т.д.), как "отрицательные", так и "положительные", зависят от многих факторов и часто трудно воспроизводимы [1]. Если учесть, что вклад чисто структурных объемных дефектов, генерируемых ионизирующим излучением (гамма-кванты, ускоренные электроны) обычно мал, то решающее значение должны иметь процессы, стимулируемые радиацией на границах зерен ВТСП-керамик, приводящие в конечном счете к изменению условий электрических контактов в объеме сверхпроводящей керамики.

Наиболее полная информация о процессах на поверхности сверхпроводящих материалов была получена с помощью метода термостимулированной эмиссии (ТСЭ) заряженных частиц, весьма чувствительного к изменениям, связанным с фазовыми переходами и зарядовым состоянием различных активных центров [2]. (Детали экспериментов описаны в работах [3, 4].)

На рис. 1 и 2 представлены спектры ТСЭ, полученные с поверхности образцов керамик $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (1–2–3), подвергнутых предварительному механическому возбуждению (скол в вакууме) или облученных гамма-квантами (^{60}Co). Спектры ТСЭ (как для отрицательно, так и для положительно заряженных компонент) состоят в основном (в случае скола образцов в вакууме) из двух пиков с температурами максимумов 420 К (пик I) и 580 К (пик II). При этом наблюдается удовлетворительное совпадение положений максимумов. Наибольшая интенсивность ТСЭ отмечается при сколе образцов $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ в вакууме

(рис. 1 и 2, кривые 1). Для образцов керамики, не подвергавшихся предварительному "механическому возбуждению", в спектре ТСЭ отрицательной компоненты присутствует лишь небольшой пик при $T_m = 500$ К (рис. 1, кривая 3), связанной, по-видимому, с термическим распадом продуктов деградации поверхности керамики на воздухе (вероятно, $BaCO_3$ и $Ba(OH)_2$). Так, аналогичный пик при $T_m = 500$ К наблюдается и в случае нагрева спрессованных таблеток $BaCO_3$ и обусловлен термическим распадом $BaCO_3$ и $Ba(OH)_2$. Этот пик присутствует и в образцах γ -облученной на воздухе керамики (рис. 1, кривая 2). Однако при раскалывании образцов в вакууме он отсутствует, что обусловлено, по-видимому, образованием свежей поверхности, не содержащей продуктов деградации керамики.

Исследования процесса ТСЭ показали, что пик I в спектре ТСЭ отрицательно заряженных частиц (рис. 1) обусловлен главным образом электронной компонентой, поскольку его интенсивность не зависит от величины ускоряющего напряжения U_c на сетке-анализаторе и не падает даже при $U_c = 0$. В то же время ток, обуславливающий появление пика II, состоит в основном из отрицательных ионов, поскольку его интенсивность при $U_c = 0$ остается практически на уровне фона. Он может быть обусловлен ионами O^- или O^{2-} , имеющими относительно низкую энергию, что препятствует достижению ими входного окна детектора в отсутствие ускоряющего напряжения. При вторичном нагреве образцов, охлажденных в вакууме до комнатной температуры, спектр отрицательной компоненты ТСЭ не регистрируется.

Спектр ТСЭ положительной компоненты имеет хорошую воспроизводимость и характеризуется постоянным (при последующих циклах нагрева) соотношением интенсивностей пиков I и II,

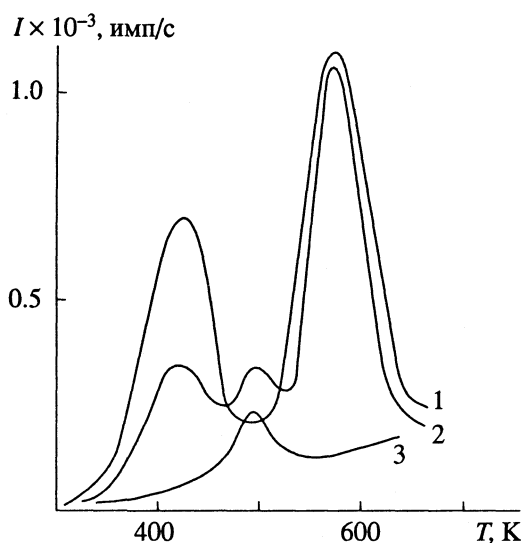


Рис. 1. Спектры ТЭС отрицательно заряженных частиц с поверхности керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ при напряжении смещения на сетке-анализаторе $U_c = +800$ В; 1 – эмиссия с поверхности, образовавшейся при сколе образца в вакууме; 2 – образец предварительно облучен гамма-квантами на воздухе, доза 10^6 рад; 3 – исходный (не возбужденный) образец, находившийся в контакте с воздушной средой.

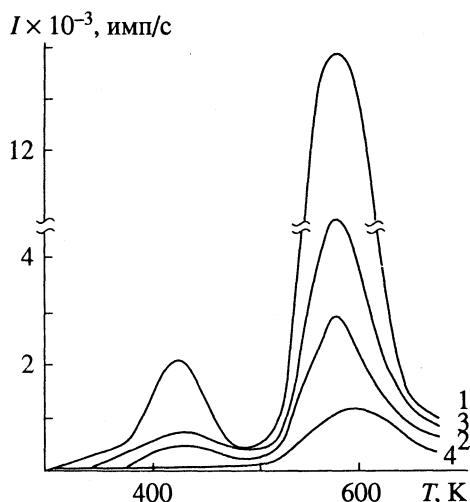


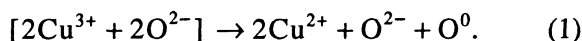
Рис. 2. Спектры ТЭС положительно заряженных частиц с поверхности керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ при напряжении смещения на сетке-анализаторе $U_c = -1$ кВ; 1 – эмиссия с поверхности, образовавшейся при сколе образца в вакууме; 2 – образец облучен на воздухе гамма-квантами, доза 10^6 рад; 3 – повторный нагрев образца после скола в вакууме; 4 – исходный образец.

составляющих $I_I : I_{II} \approx 1 : 10$. При вторичном нагреве охлажденных в вакууме до комнатной температуры образцов интенсивность обоих пиков уменьшается в ~ 3 раза.

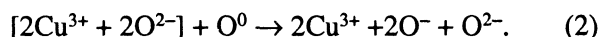
Контрольные эксперименты по ТЭС, проведенные на возбужденной сколом поверхности таблеток Y_2O_3 и BaCO_3 , обнаружили отсутствие эмиссии положительно и отрицательно заряжен-

ных частиц в области температур, отвечающих максимумам на кривых ТЭС керамики (рис. 1 и 2). Исключение составляет лишь пик при $T_m \approx 500$ К для BaCO_3 , соответствующий аналогичному пику для выдержанной на воздухе керамики (рис. 1, кривая 3). В то же время не удалось обнаружить ТЭС отрицательно заряженных частиц с поверхности механически возбужденных образцов CuO и Cu_2O . Однако в спектре ТЭС положительных ионов с образцов CuO присутствуют два пика, совпадающие по температуре с максимумами спектров ТЭС керамик 1–2–3 (рис. 2). Соответствующий спектр ТЭС для Cu_2O имеет всего один пик при $T_m \approx 580$ К. Из приведенных данных следует, что со свежесколотой или γ -облученной поверхности керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ эмитируют ионы Cu^{2+} .

Следует отметить, что энергия активации пиков II (рис. 1 и 2), составляющая $E = 1.6$ эВ, соответствует также энергии активации десорбции кислорода из образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [5]. Тогда, полагая, что ТЭС в окрестности $T_m \approx 580$ К управляется десорбцией нейтрального кислорода, а при вторичном прогреве в спектре ТЭС отсутствует отрицательно заряженная компонента, можно представить модель поверхностного центра с эффективной температурой распада $T_m \approx 580$ К. Таким центром может быть ион Cu^{3+} , находящийся в состоянии $[\text{Cu}(3d^8)\text{O}(2p^6)]$ и распадающийся по схеме



Мигрирующий из объема образца нейтральный кислород может “катализировать” распад центра $[2\text{Cu}^{3+} + 2\text{O}^{2-}]$:



Поскольку энергия электронного сродства $\text{O}^-(2p^5)$ составляет 1.5 эВ (что близко к энергии активации ТЭС), то, полагая возможной термостимулированную передачу дырок с Cu^{3+} на O^- , получим окончательно



Нетрудно убедиться при этом, что энергии электронно-дырочной рекомбинации будет вполне достаточно для эмиссии в вакуум иона O^{2-} (пик II в спектре ТЭС на рис. 1). Нарушение зарядового баланса в локальных точках поверхности повлечет за собой также и эмиссию ионов Cu^{2+} (пик II на рис. 2).

Таким образом, кислород будет “катализировать” процесс разложения центров $[\text{Cu}(3d^8)\text{O}(2p^6)]$, так что наряду с десорбцией нейтрального кислорода будет наблюдаться эмиссия ионов O^{2-} и Cu^{2+} . В свою очередь, распад ионов Cu^{3+} влечет за собой увеличение числа ионов Cu^{2+} в приповерхностной области керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, что также наблюдается экспериментально как увеличение интенсивности сигнала ЭПР ионов Cu^{2+} после отжига при 623 К.

Была также проведена серия экспериментов по ТСЭ заряженных частиц с поверхности керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ в вакууме (10^{-8} Торр) в интервале температур 77 - 300 К. Для этого был сконструирован специальный вакуумный криостат, позволяющий проводить замораживание образцов до 78 К. Эксперименты показали, что на невозбужденных образцах, а также на образцах, обработанных в коронном разряде на воздухе, ТСЭ не наблюдается в области 77 - 220 К. В этом случае в спектре присутствует лишь один пик с $T_m = 250$ К, природа которого определяется, по-видимому, адсорбционными процессами (в том числе сорбцией паров воды) на поверхности керамики (пик IV, рис. 3). В спектрах же возбужденных образцов ВТСП (рис. 3) наблюдаются четыре максимума (в том числе пик в окрестностях T_c). При этом наблюдаются как отрицательно (рис. 3, кривые 1, 2), так и положительно (рис. 3, кривые 3, 4) заряженные частицы. Вместе с тем, для возбужденных теми же способами несверхпроводящих при $T = 77$ К образцов, предварительно отожженных в вакууме при 400°C , ТСЭ отсутствует. Следует отметить, что "вытягивание" положительно заряженных частиц с поверхности ВТСП-образцов начинается при напряжении на управляющей сетке $U_p = -2$ кВ, что дает основание предположить возможность полевой десорбции ионов решетки, в том числе Cu^{2+} и O^- . Эмиссия отрицательной компоненты наблюдается уже при $U_p = +200$ В, поэтому в ее составе должны преобладать электроны.

Характерной особенностью ТСЭ для ВТСП является отсутствие эмиссии заряженных частиц при повторном нагреве образца, свидетельствующее о поверхностном характере центров ТСЭ и их полной дезактивации в поверхностном слое в одном цикле охлаждения-нагрев на глубине, определяемой проникновением электрического поля в образец (~ 1 Å). Энергия активации (E) для пиков I, II и III составляет 0.20 ± 0.02 , 0.33 ± 0.03 и 0.42 ± 0.03 эВ соответственно и одинакова для положительно и отрицательно заряженных частиц.

Существенной особенностью является также наличие спадающего фронта в интервале 78 - 85 К в спектрах ТСЭ (рис. 4). Наличие этого фронта может быть обусловлено существованием на поверхности ВТСП-образцов фазы с более низкой температурой T_c , которая лежит ниже пределов измерений ($T_c < 77$ К). Такая фаза может образоваться при наличии кислородного дефицита в поверхностном слое керамики, обусловленного γ -облучением или сколом. По аналогии с термостимулированной люминесценцией ВТСП-керамик [6] можно предположить, что в случае ТСЭ существует также безызлучательный канал рекомбинации, приводящей к передаче энергии (равной энергии фотона) на близлежащий электрон или ион, который и покинет поверхность кристалла (оже-процес). Если учесть также, что в

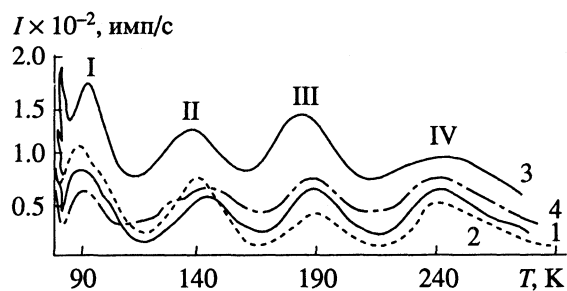


Рис. 3. Низкотемпературные спектры ТСЭ с поверхности керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$; 1 и 2 – эмиссия отрицательно заряженных частиц; 3 и 4 – эмиссия положительно заряженных частиц; возбуждение поверхности: 1, 3 – сколом в вакууме, 2, 4 – гамма-облучением в вакууме, доза 10^6 рад.

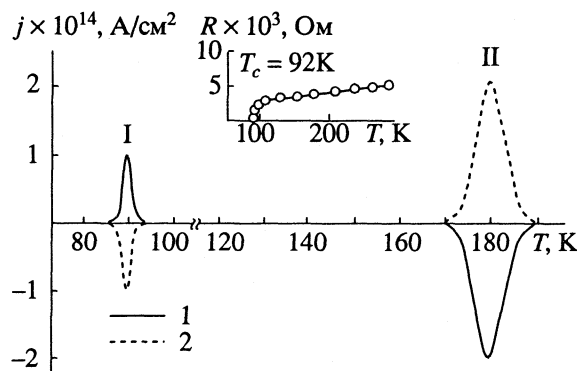


Рис. 4. Спектры ТСД образцов ВТСП-керамик $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$; 1 – нагрев, 2 – охлаждение.

аксиальной цепочке медь-кислородной подсистемы на поверхности керамики часть мостиковых кислородных атомов O_4 замещена электронами (F -центрами), то в этом случае энергия активации для пика I с максимумом при 90 К будет соответствовать энергии образования автолокализованного экситона при переходе решетки в сверхпроводящее состояние (динамическая поляризация). В этом случае энергия активации $E_1 = 0.20$ эВ соответствует предсказанной в работе [7] энергии связи дырочной пары для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ в рамках экситонного механизма сверхпроводимости (0.16 - 0.20 эВ).

Что касается пиков II и III, то их образование связано, по-видимому, с наличием сегнетоэлектрического перехода, лежащего в том же интервале температур и приводящего к изменению концентрации носителей в образце [8].

Таким образом, обнаруженная способность керамических сверхпроводников 1–2–3, содержащих электронные дефекты в поверхностном слое, эмитировать заряженные частицы при переходе в сверхпроводящее состояние и обратно, обусловлена перестройкой электронно-дырочной подсистемы ВТСП, связанной с образованием и безызлучательным распадом экситонов.

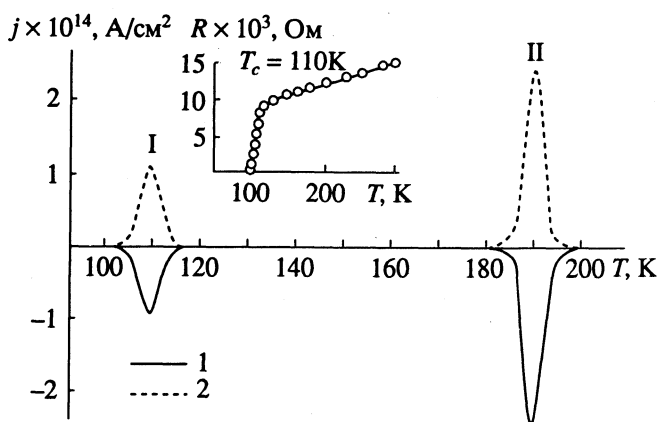


Рис. 5. Спектры ТСД образцов ВТСП-керамик $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$; 1 – нагрев, 2 – охлаждение.

Интересные данные по идентификации сегнетоэлектрических переходов в ВТСП-керамиках были получены А.Г. Липсоном при использовании метода измерения токов термостимулированной деполяризации (ТСД) [9].

В данной работе использовали керамические образцы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ с $T_c = 92$ К (ширина перехода $\Delta T \approx 2$ К), а также образцы $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ с $T_c = 110$ К ($\Delta T \approx 9$ К), синтезированные по стандартным методикам с применением прессования при давлении 5 кбар (текстурированные). Измерение резистивных характеристик данных керамик осуществляли четырехзондовым методом (рис. 4, вставка). В качестве контрольных использовали образцы тех же ВТСП, отожженные в вакууме при 673 К в течение 2 ч и не обладающие сверхпроводимостью при $T > 77$ К.

Эксперименты показали, что в контрольных образцах отсутствуют собственные токи ТСД, которые могли бы свидетельствовать о наличии сегнетоэлектрических свойств. В то же время для ВТСП-керамик (как 1–2–3 (иттриевая), так и 2–2–2–3 (BiPb)) наблюдаются по два пика как при охлаждении, так и при нагреве (рис. 4, 5). Следует отметить, что наиболее четко выраженные пики ТСД регистрируются на “свежих” образцах, ранее не подвергавшихся термоциклированию. Через несколько таких циклов интенсивность пиков ТСД уменьшается до фоновых значений. Это свидетельствует об определенной роли эффекта текстурирования керамик в процессе прессования (подтвержденного данными рентгеноструктурных исследований), приводящего к частичной их ориентации. Поскольку при многократном термоциклировании происходит снятие напряжений и, следовательно, потеря ориентации, наблюдение токов деполяризации становится невозможным. Кроме того, дополнительной причиной постепенного уменьшения токов ТСД может быть обеднение поверхностного слоя ВТСП кислородом при термоциклировании в вакууме [10].

Как видно из рис. 4, в спектре керамики 1–2–3 имеются два пика, которые регистрируются как при охлаждении образцов, так и при их нагреве. При этом пик I с максимумом вблизи 90 К при охлаждении имеет отрицательную полярность, а при нагреве – положительную. Перемена полярности пиков при термоциклировании указывает на то, что измеряемые токи ТСД нельзя отнести за счет термо-ЭДС, поскольку перемена полярности тока термо-ЭДС обозначала бы смену знака носителей заряда при термоциклировании, чего в случае ВТСП не наблюдается. Пик I имеет ширину $\Delta T \approx 2$ К, соответствующую ширине ВТСП-перехода (рис. 4, вставка); интегральный заряд пика $Q_I = 1.1 \times 10^{-13}$ Кл, а энергия активации, рассчитанная по методу Гарлика–Гибсона, составляет $E_I = 0.83 - 0.05$ эВ; для пика II: $T_m = 180$ К, $\Delta T = 10$ К, $Q_{II} = 1 \times 10^{-12}$ Кл, $E_{II} = 1.0 \pm 0.01$ эВ. Пик II наблюдается также и в случае неполного охлаждения образцов (до 150 К), т.е. он не связан напрямую с формированием сверхпроводящего состояния. Исходя из полученных данных, пик II можно отнести к пирозлектрическому переходу, наблюдаемому в иттриевых керамиках состава 1–2–3 [11].

В случае Bi-керамики (рис. 5) знак тока ТСД для пика I (110 К) противоположен знаку аналогичного сигнала ТСД для иттриевой керамики 1–2–3 (рис. 4), но имеет почти одинаковую с ним энергию активации $E_I = 0.85 \pm 0.05$ эВ ($Q_I = 1.5 \times 10^{-13}$ Кл). Средняя ширина пика I в этом случае составляет $\Delta T = 6$ К, что несколько меньше ΔT для сверхпроводящего перехода (рис. 5, вставка). Однако в некоторых случаях в интервале 100 – 115 К наблюдаются два пика, что свидетельствует о существовании по меньшей мере двух фаз в образцах 2–2–2–3. К подобному заключению приводит также наличие размытого резистивного перехода (рис. 5, вставка). Что касается инверсии знака для Bi-керамики по отношению к иттриевой керамике 1–2–3, то она может быть обусловлена наличием электронной компоненты носителей на границе зерен в керамиках 2–2–2–3 [12] (в отличие от 1–2–3), что в свою очередь может обусловить смену знака сигнала ТСД. Пик II Bi-керамик аналогичен пику II для керамики 1–2–3, но сдвинут в область высоких температур на 10 К ($T_{mII} = 190$ К, $\Delta T = 6$ К, $Q_{II} = 1.2 \times 10^{-12}$ Кл, $E_{II} = 1.5 \pm 0.1$ эВ).

Таким образом, при термоциклировании в интервале 78 – 250 К в прессованных образцах ВТСП наблюдается генерация токов ТСД. При этом сверхпроводящие резистивные переходы сопровождаются квазисегнетоэлектрическими фазовыми переходами в окрестностях T_c , т.е. регистрация токов ТСД на контакте ВТСП–диэлектрик может быть новым методом идентификации фазового перехода ВТСП–керамик в сверхпроводящее состояние.

Оценка величины спонтанной поляризации на контакте ВТСП–керамика–диэлектрик дает 10^{-6} – 10^{-5} Кл/см², что типично для перовскитоподоб-

ных сегнетоэлектриков [9]. Обнаруженные поляризационные эффекты могут косвенно отражать флуктуации электрического заряда, возникающие при переходе в режим динамической поляризации областей, лежащих в зоне контакта сверхпроводящей и несверхпроводящей фаз ВТСП.

С учетом изложенного можно предположить, что при воздействии ионизирующего излучения на ВТСП-керамические материалы в различных газовых средах должны наблюдаться эффекты, косвенно связанные с радиационно-химическими и физическими процессами на границах контакта зерен керамик (изменение природы активных центров, их зарядового состояния, радиационно-стимулированная диффузия кислорода и др.). Так, в опытах с керамическими образцами состава $(\text{Bi}_{0.8}\text{Pb}_{1.2})_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-x}$, облученными ускоренными электронами с энергией 5.5 МэВ в воздушной атмосфере и вакууме (10^{-2} Торр), было показано, что определяющим деградацию сверхпроводящих свойств при облучении является радиационно-стимулированный процесс миграции кислорода на границах контактов зерен [13]. При этом дозы ионизирующего излучения, поглощенные образцами, значительно ниже тех, при которых становятся существенными эффекты разупорядочения структуры [1].

На рис. 6 приведены зависимости удельного сопротивления от температуры для необлученных и облученных электронами образцов. При поглощенной дозе 3×10^5 рад (что соответствует потоку $\Phi = 4 \times 10^{14}$ см $^{-2}$) изменения удельного сопротивления для образцов, облучавшихся как в вакууме, так и на воздухе, совпадают в пределах ошибки измерения (кривые 2). Кроме того, при дозе 4×10^6 рад ($\Phi = 5 \times 10^{15}$ см $^{-2}$) оказывается существенным влияние атмосферы облучения. В образце, облученном на воздухе (кривая 3), сохраняется металлический характер проводимости (так как при $T > 100$ К сопротивление растет с увеличением температуры). В то же время у образца, облученного в вакууме (кривая 4), характер проводимости меняется на полупроводниковый.

Приведенные результаты свидетельствуют о существенной роли радиационно-стимулированной диффузии ионов кислорода в кристаллитах ВТСП-материала, по крайней мере в их приповерхностной области. Действительно, если бы основной вклад в наблюдаемую деградацию электрофизических свойств вносили объемные эффекты, атмосфера облучения не должна была бы оказывать столь значительное влияние. Если существенны процессы радиационно-химического взаимодействия материала ВТСП с компонентами радиолиза воздуха (оксидами азота, озоном и другими), то наибольшие изменения следовало ожидать в образцах, облученных на воздухе.

Очевидно, устойчивость висмутовой системы состава 2–2–1–2 по отношению к малым дозам ионизирующей радиации определяется процесса-

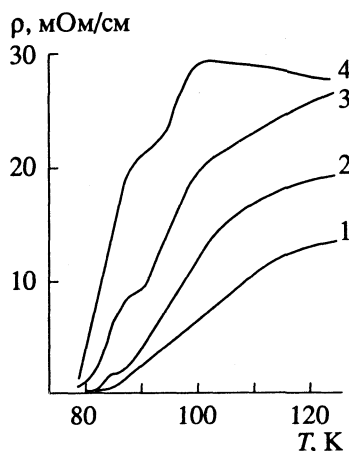


Рис. 6. Зависимости удельного сопротивления образцов висмутовой керамики от температуры; 1 – необлученные образцы; 2 и 3 – облучение на воздухе, поглощенные дозы 3×10^5 и 4×10^6 рад соответственно; 4 – облучение электронами в вакууме (10^{-2} Торр), поглощенная доза 4×10^6 рад.

ми радиационной диффузии кислорода на границе раздела фаз. Этот вывод находится в соответствии с ранее сделанными заключениями при исследовании аналогичных процессов в системе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [14] об определяющей роли радиационно-стимулированной диффузии ионов кислорода в приповерхностных областях кристаллитов.

Аналогичные выводы были получены при изучении закономерностей изменения критического тока (j_c) (величина j_c очень чувствительна к качеству межзеренных контактов) в иттриевой керамике, облученной ускоренными электронами с энергией 5.5 МэВ, плотность тока 5×10^{-9} А/см 2 , мощность экспозиционной дозы 1.4×10^3 рад/с, поток 3.3×10^{10} см $^{-2}$ с $^{-1}$, облучение велось при 77 и 300 К [15].

Результаты проведенных экспериментов представлены на рис. 7, из которого следует:

- для всех образцов независимо от температуры облучения наблюдается значительное снижение критического тока на начальном этапе облучения (до дозы ~ 1 Мрад);

- для образцов 1, 2, 3, облученных при 77 К, вслед за начальным снижением наблюдается некоторый рост плотности критического тока с дозой;

- при дозе более 2 Мрад критический ток образцов 1, 2, 3 (облучены при 77 К) и 1' (облучен при 300 К) стабилизируется и в дальнейшем не меняется во всем диапазоне доз облучения; критический ток образцов 2 и 3 монотонно снижается, и при дозе 2.5 Мрад они теряют сверхпроводимость;

- величина падения критического тока на начальном этапе облучения коррелирует с величиной критического тока исходных образцов.

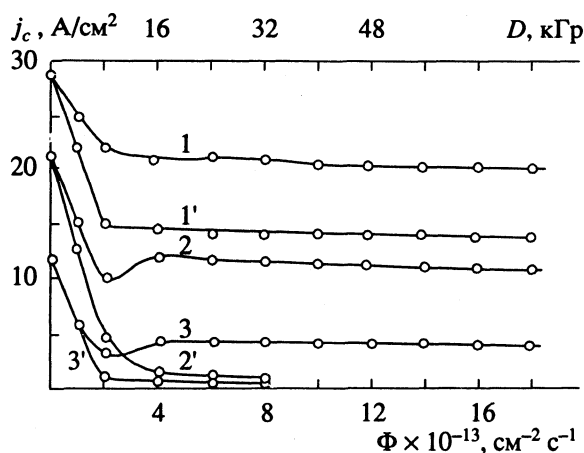


Рис. 7. Зависимости критического тока образцов иттриевой керамики, измеренного при 77 К, от потока (Φ) и дозы (D) электронного облучения при 77 (1 - 3) и 300 К (1' - 3') и различных плотностях керамики: 1, 1' - 5.2, 2, 2' - 4.1, 3, 3' - 4.0 г/см³.

Для интерпретации полученных данных был оценен вероятный вклад непосредственного воздействия облучения электронами с энергией 5.5 МэВ на кристаллическую матрицу. Расчет числа смещений проводился в соответствии с [16]; рассчитанное сечение составило 1.33×10^{-2} см², что при максимальном потоке 2×10^{14} см⁻² дает относительную концентрацию смещенных атомов 3×10^{-8} , а с учетом каскадов - 10^{-5} . Очевидно, что данный механизм радиационного повреждения для исследуемого материала роли не играет.

Практически все наблюдаемые изменения критического тока позволяют считать, что в данных условиях "радиационно-химический механизм" деградации сверхпроводящих свойств иттриевой керамики является доминирующим. Таким образом, можно сделать следующие заключения:

1) неизменность величины T_c связана с отсутствием существенных изменений матрицы (следовательно, процессы протекают на поверхности и сводятся к изменению свойств межзеренных контактов), в частности с уменьшением площади джозефсоновских контактов;

2) быстрое падение критического тока на начальном участке кривой и выход на "насыщение" в дальнейшем объясняются тем, что сверхпроводник взаимодействует с примесями (в частности, газами), содержащимися в образце до облучения;

3) в процессе облучения при 77 К основную роль, очевидно, играют примеси, локализованные непосредственно на межзеренных границах; местами их локализации являются макроскопические дефекты, уменьшающие эффективную площадь сверхпроводящих контактов. Более высокое качество исходного образца соответ-

ствует меньшему относительному накоплению примесей на границах раздела зерен и меньшей деградации при облучении (а также большей плотности тока);

4) в образцах, облученных на воздухе, определенную роль играет диффузия в межзеренном пространстве, что для образцов 2 и 3 приводит к полной потере сверхпроводимости. Однако основную роль играют примеси, локализованные вблизи сверхпроводящих контактов, что приводит к снижению падения критического тока с ростом дозы, а для образца 1' - к его стабилизации.

Как показывают приведенные данные, гамма-кванты и ускоренные электроны в конечном счете приводят к деградации сверхпроводящих свойств ВТСП-материалов, действуя наиболее эффективно на керамики, что связано с радиационно-химическими и физическими процессами на поверхности отдельных зерен. Поэтому следует ожидать повышенной радиационной стойкости у монокристаллических образцов, доля поверхности у которых по сравнению с объемом мала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Gromov V.V. // Int. J. Radiat. Phys. Chem. 1991. V. 38. N. 1. P. 343.
- Липсон А.Г., Саков Д.М., Кузнецов В.А. и др. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 2. С. 341.
- Липсон А.Г., Кузнецов В.А., Саков Д.М. и др. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 294. № 5. С. 1161.
- Саков Д.М., Липсон А.Г., Саунин Е.И. и др. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 5. С. 1214.
- Strobel P., Gapponi J., Marezio M. // Solid State Commun. 1987. V. 64. N. 4. P. 513.
- Roth M., Halperin A., Katz S. // Ibid. 1988. V. 67. N. 2. P. 105.
- Bardeen J., Lyding G.W., Lyonf W.C. et al. // In Novel Superconductivity / Ed. by S.A. Wolf and V.Z. Kresin. N.Y.; L.: Plenum Press, 1987. P. 333.
- Miller V., Hucho C., de Grood K. et al. // Solid State Commun. 1989. V. 72. N. 10. P. 997.
- Липсон А.Г., Саков Д.М., Громов В.В. // Письма в ЖЭТФ. 1992. Т. 55. № 7. С. 402.
- Липсон А.Г., Саков Д.М., Громов В.В. // Письма в ЖТФ. 1991. Т. 17. № 15. С. 53.
- Электреты / Под ред. Г. Сесслера. М.: Мир, 1983.
- Xia Jiansheng, Tang Ming Hu, He Zhenhui et al. // Solid State Commun. 1989. V. 70. N. 2. P. 129.
- Цурикова М.В., Константинов Н.Ю., Тищенко Э.А., Громов В.В. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 6. С. 1689.
- Громов В.В., Карасева Л.Г., Козлов В.А. и др. // Там же. 1990. Т. 64. № 4. С. 1081.
- Намазов И.Э., Розно А.Г., Громов В.В. // Там же. 1991. Т. 65. № 9. С. 2545.
- Маклецов А.А. // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1990. Т. 3. № 5. С. 900.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 537.311.33

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОТКЛИКА
ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ОКСИДНЫХ
СЕНСОРОВ В ЖИДКИХ СРЕДАХ

I. КИНЕТИКА ОТКЛИКА СЕНСОРА

© 1993 г. И. А. Мясников

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

Поступила в редакцию 21.12.92 г.

Получены экспериментальные данные по кинетике отклика сенсора на адсорбцию растворенного кислорода в протонодонорных полярных растворителях в области малых концентраций (10^{-5} - 10^{-1} об. %). На основании предложенного механизма конкурирующих химических процессов, ответственных за обратимое функционирование сенсора в указанных условиях, выведены кинетические зависимости, удовлетворительно аппроксимирующие полученные экспериментальные результаты.

Показана принципиальная применимость полупроводниковых оксидных сенсоров в жидких средах в кинетическом режиме с существенным сокращением времени измерения концентрации растворенного кислорода по сравнению со временем измерения в стационарном режиме. Обнаружено, что время выработки наших оксидных сенсоров в жидких средах при средних и низких температурах (от -50 до 50°C) составляет 1 - 2 года, т.е. значительно больше, чем в газовых средах при высоких температурах (200 - 400°C).

В работе любого, в том числе и полупроводникового химического, сенсора важную роль играют, с одной стороны, отклик тех или иных свойств сенсора на возмущение окружающей его среды, вызванное различными причинами, с другой – релаксация отклика к начальному значению измененного параметра сенсора по мере исчезновения его возмущения.

Совершенно очевидно, что в отсутствие таких процессов многообразный сенсор не может нормально функционировать, если его после прямого сигнала каждый раз не реанимировать, т.е. в этом случае он работает как разовый сигнализатор. В химических сенсорах чаще всего роль конкурирующих процессов выполняют адсорбция и десорбция детектируемых малых концентраций адсорбатов, появляющихся или исчезающих в окружающей среде.

В настоящей работе рассмотрен именно этот класс сенсоров. Заметим, что в действиях сенсора не менее важную роль играют его кинетические характеристики, указывающие на степень инерционности развития и исчезновения сигналов, вызванных адсорбцией и десорбцией контролируемых сенсором веществ. И все же самое решающее свойство сенсора – его избирательность к тому или иному адсорбату, находящемуся в окружении многих других химически активных веществ.

Важным обстоятельством применения химических сенсоров кроме указанных являются по-

вышенные температуры сенсора, которые, с одной стороны, уменьшают его инерционность, с другой – суживают область его применения и уменьшают глубину сигнала сенсора. В связи с этим создание низкотемпературных химических сенсоров весьма актуально.

В качестве оксидного сенсора и адсорбата мы выбрали оксид цинка (хорошо изученный электронный полупроводник) и кислород, молекулы которого на поверхности выбранного полупроводника всегда являются ярко выраженными акцепторами электронов, а донорами электронов в данной системе выступают примесные сверхстехиометрические атомы цинка. Растворителями служили вода и простые спирты – полярные протонодонорные вещества.

В серии работ [1 - 4] на примере адсорбции кислорода на полупроводниковых спеченных тонких пленках оксида цинка в полярных и неполярных растворителях нами были вскрыты некоторые особенности ее влияния в области Генри на электропроводность этих пленок при концентрации растворенного кислорода, равной 10^{-6} - 10^{-2} об. %, и получена для стационарных условий зависимость

$$(\sigma_0/\sigma_m)^2 - 1 = Kc_{\text{O}_2}, \quad c_{\text{O}_2} = \alpha p_{\text{O}_2}, \quad (1)$$

где σ_0 и σ_m – начальная (до адсорбции) и стационарная (после адсорбции) электропроводности сенсора; K – постоянная, пропорциональная от-

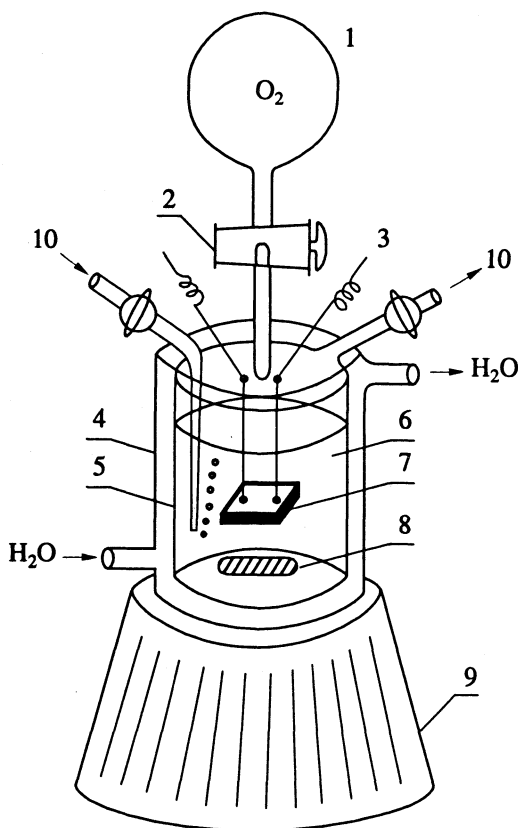


Рис. 1. Схема реакционной ячейки: 1 – колба с кислородом, 2 – дозировочный кран, 3 – электроды, 4 – рубашка термостата, 5 – сосуд, 6 – растворитель, 7 – кварцевая подложка с пленкой оксида цинка, 8 – остеклованный железный стержень, 9 – магнитная мешалка, 10 – газ-носитель (H_2 , N_2).

ношению констант скорости химической адсорбции и десорбции (k_1 и k_2); c_{O_2} – концентрация растворенного кислорода; p_{O_2} – парциальное давление кислорода над растворителем; α – коэффициент Бунзена. Для случаев, которые часто имеют место в экспериментах, выражение (1) трансформируется в хорошо известное для газовой фазы [5] приближенное соотношение

$$\sigma_m = \text{const} \times c_{O_2}^{-1/2} = \text{const} \times p_{O_2}^{-1/2}. \quad (2)$$

Экспериментальные данные, полученные для самых различных растворителей (вода, спирты, кетоны, эфиры, бензол, хлорбензол, гексан, пиридин, диметилсульфоксид, диметилформамид, ацетонитрил, 1,4-диоксан и многие другие, а также их смеси), подтвердили удовлетворительную выполнимость найденных зависимостей. Кроме того, оказалось, что величины K в случае полярных растворителей возрастают по мере уменьшения диэлектрической проницаемости ϵ растворителя [3].

Было показано также, что в полярных средах с $\epsilon < 4$ изменение электропроводности пленки в

присутствии кислорода приближается к полученному в неполярных растворителях, а также в газовой фазе при комнатной температуре. В этих условиях сенсор проявляет инерционность в отклике на изменение концентрации растворенного кислорода или других акцепторов электронов, а также практическую необратимость электропроводности при выдувании кислорода из раствора, что делает его мало применимым к решению ряда экспериментальных задач как в стационарном, так и в кинетическом режимах.

Заметим, что увеличение параметра K сенсора с уменьшением ϵ растворителя в указанных работах мы связали главным образом с уменьшением кинетического параметра k_2 , в то время как величина k_1 в соответствии с принятыми предположениями мало зависела от ϵ .

Состоятельность сделанных предположений, однако, надежно можно проверить лишь прямыми кинетическими измерениями параметров k_1 и k_2 , чему и посвящена настоящая работа.

Эксперименты проводились в реакционной ячейке (рис. 1), отличительные черты которой – небольшие размеры (общий объем 54 см³, жидкости – 25 см³), а также короткие коммуникации. В ячейке помещалась тонкая пленка 7 оксида цинка толщиной ~1 мкм, нанесенная на квадратную или круглую подложку из плавленного кварца площадью ~1 см² и остеклованный железный стержень 8, вращаемый магнитной мешалкой 9 со скоростью 500 – 600 об/мин. Для уменьшения истирания стекла на дне ячейки помещалась дырчатая пластиковая пластинка. Расстояние между плоскостями сенсора и вращения стерженька составляло ~1 см. Заметим, что вместо устройства с мешалкой можно применять вращающийся полупроводниковый электрод. Ячейка целиком размещалась в проточном термостате 4.

В выбранных условиях эксперимента, как показала специальная проверка, кинетика химических процессов заметно не тормозилась диффузией молекул растворенного кислорода к электроду и продуктов реакции от него. Для того чтобы исследуемые нами поверхностные процессы протекали в области Генри, концентрация растворенного кислорода в наших опытах варьировалась в пределах от 1×10^{-11} до 10×10^{-11} моль/л, а температура от -60 до 50°C . В качестве растворителей использовались близкие по природе тщательно очищенные вещества – вода и простые предельные спирты (метанол, этанол и изопропанол). Газами-носителями кислорода служили специально очищенные водород и азот. Впуск кислорода в реакционный сосуд из колбы 1 объемом 0.5 л, наполненной очищенным кислородом до желаемого давления, осуществлялся одним поворотом дозировочного крана 2, объем дозы которого, измеренный по ртуті весовым методом, составлял 0.034 мл. Измерение сигналов сенсора

(электропроводности на постоянном токе) производилось мостовой компенсационной установкой с гальванометром чувствительностью 10^{-10} А на одно деление шкалы. Начальная электропроводность использованного нами в многочисленных измерениях (свыше 200) одного и того же сенсора в чистых растворителях в присутствии газа-носителя водорода составляла в среднем 0.52017 кОм^{-1} с точностью $\pm 1 - 2\%$, а напряжение $\sim 1 \text{ В}$.

Первая серия экспериментов показала, что для выбранных нами условий (концентрация растворенного кислорода, температура, скорость перемешивания и полярность растворителя) достаточно строго выполняется ряд линейных зависимостей между различными измеренными в опытах параметрами. Так, например, хорошо выполняется известная пропорциональность между парциальным давлением кислорода над растворителем и концентрацией растворенного кислорода, а также между указанными величинами и адсорбцией на сенсоре кислорода в заряженной форме, о которой мы судили по величине стационарного изменения электропроводности сенсора $\Delta\sigma_m$, обусловленного адсорбцией. Указанная величина связана в условиях наших опытов с адсорбцией a простым соотношением:

$$\Delta\sigma_m = \gamma a, \quad (3)$$

где γ – коэффициент пропорциональности. При заметно больших значениях адсорбции необходимо применять более строгую формулу (1), из которой для малых концентраций растворенного кислорода выражение (3) следует непосредственно, т.е. в случае малых степеней заполнения поверхности θ оксида заряженной формой адсорбированного кислорода или других акцепторов электронов (свободных радикалов, хлора, брома, иода и др.).

На рис. 2 показана выполнимость линейной зависимости между $\Delta\sigma_m$, т.е. адсорбцией кислорода в заряженной форме O_2^- и концентрацией растворенного кислорода. О малых величинах θ в наших опытах свидетельствуют также результаты измерений начальных скоростей адсорбции (v_1) и десорбции (v_2) кислорода в системе сенсор–кислород–растворитель. Серии опытов состояли из 20 и более измерений во времени равных значений весьма малых изменений электропроводности сенсора ($4.3435 \times 10^{-5} \text{ кОм}^{-1}$) вплоть до достижения (при определении v_1) ее стационарного значения $\sigma_{\text{ст}}$ и до “возвращения” электропроводности к первоначальной величине σ_0 (при определении v_2). Заметим, что десорбция кислорода с поверхности сенсора в растворителе осуществлялась выдуванием его из растворителя газом-носителем со скоростью, достаточной для сравнительно быстрого удаления кислорода из раствора по сравнению со временем “снятия” (химической десорбции) адсорбированного кислорода с поверх-

ности сенсора. Необходимая скорость выдувания растворенного кислорода определялась специальными опытами.

В проведенных таким образом многочисленных сериях измерений скоростей обоих процессов при разных концентрациях растворенного кислорода близкими друг к другу значениями v_1 и v_2 по величине, но противоположными по знаку оказались для каждого давления кислорода только начальные члены полученных серий изменения электропроводности при адсорбции и десорбции кислорода (см. рис. 3). Учитывая то обстоятельство, что начальные скорости десорбции в наших опытах измерялись сразу после достижения в процессе адсорбции стационарного состояния системы (т.е. состояния, в котором абсолютные значения скорости двух конкурирующих процессов равны друг другу), если нет причин, нарушающих этот баланс, можно сделать вывод о неизменности в выбранных условиях экспериментов скорости адсорбции в процессе покрытия поверхности пленки оксида адсорбированными частицами O_2^- от начала адсорбции кислорода до

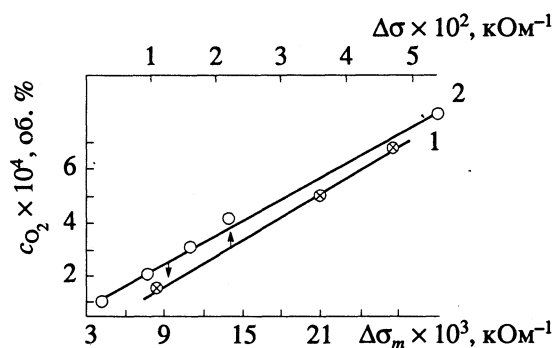


Рис. 2. Зависимости адсорбции кислорода в заряженной форме на пленке оксида цинка в этиловом спирте (1) и в воде (2) от концентрации растворенного кислорода.

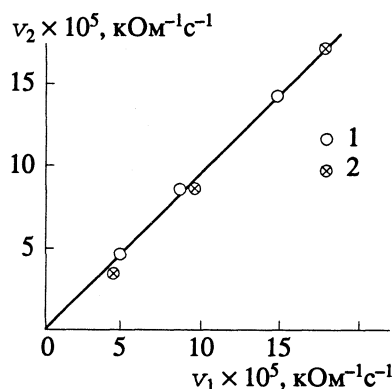


Рис. 3. Соотношение скоростей реакций (1) и (2) при различных концентрациях растворенного кислорода в этиловом (1) и изопропиловом (2) спиртах при 20 °С.

ее стационарного значения. Следовательно, заполнение поверхности сенсора хемосорбированным кислородом в заряженной форме в этих процессах и условиях адсорбции весьма мало, т.е. значительно меньше 10^{-12} заряженных частиц кислорода на 1 см^2 поверхности сенсора (предел Вейца).

В соответствии со сделанными выводами, в наших экспериментах подтверждена выполнимость прямой пропорциональности между скоростью адсорбции кислорода в заряженной форме и концентрацией растворенного кислорода, а также между скоростью его химической десорбции и величиной адсорбции (см. рис. 4). Обнаруженные зависимости указывают на первый порядок данных процессов по отношению к растворенному (в первом случае) и адсорбированному (во втором случае) на пленке оксида цинка кислороду в заряженной форме, что и следовало ожидать для выбранных нами концентраций, близких к наиболее часто встречающейся области концентраций кислорода, анализируемых чувствительными полупроводниковыми сенсорами (10^{-3} - 10^{-6} об. %).

Полученные экспериментальные результаты позволили нам предложить простое формальное кинетическое уравнение, описывающее одновременное влияние химической адсорбции растворенного кислорода и его десорбции на изменение во времени примесной электропроводности сенсора вплоть до ее стационарного значения. При выводе уравнения мы исходили из предположения о наличии в таких системах и условиях конкуренции на поверхности оксидного полупроводника двух определяющих скорость отклика сенсора процессов: а) адсорбции кислорода в заряженной форме с последующим образованием адсорбированных на оксиде сольватированных пероксидных радикалов кислорода O_2^- и б) химической десорбции указанных активных частиц, связанной с протонированием этих частиц протонодонорным полярным растворителем и образованием также весьма реакционноспособных HO_2 -радикалов, вступающих во взаимодействие с молекулами растворителя или активных добавок к нему, окисляя их до малоактивных в отношении пленки оксида продуктов. Заметим, что указанный механизм работы оксидного полупроводникового сенсора в общих чертах был предложен нами ранее [3] при рассмотрении тех же систем в стационарных условиях. В соответствии с ним предлагаемое кинетическое уравнение изменения примесной электропроводности, связанной с изменением концентрации примесных атомов металла в оксидном сенсоре (центров примесной электропроводности и адсорбции) под влиянием хемосорбции на них молекул кислорода или других акцеп-

торных частиц в полярном растворителе для $\theta \ll 1$ может быть записано следующим образом:

$$\ln \frac{k' [\text{Zn}]^* - \beta}{k' [\text{Zn}]_0^* - \beta} = -k' t, \quad (4)$$

где $k' = k'_1 + k'_2$; $\beta = k'_2 [\text{Zn}]_0^*$; $k'_1 = k_1 c_{\text{O}_2} \times \exp(-U_1/kT)$; $k'_2 = k_2 [\text{HM}] \exp(-U_2/kT)$; U_1 и U_2 – химическая энергия активации адсорбции и десорбции; $[\text{Zn}]_0^*$ и $[\text{Zn}]^*$ – начальная и промежуточная концентрации примесных атомов цинка в оксиде цинка; $[\text{HM}]$ – концентрация молекул растворителя. Для количественной связи концентрации примесных атомов металла оксида с его примесной электропроводностью предполагалось выполнение следующих условий: а) примесная электропроводность полупроводниковой пленки обусловлена примесными атомами оксида только одного сорта, например в пленке оксида цинка – сверхстехиометрическими атомами цинка; б) собственной электропроводностью широкозонного полупроводника при умеренных температурах можно пренебречь; в) энергетический зазор между дном зоны проводимости и примесными уровнями в запрещенной зоне $E > kT$; г) в процессе адсорбции и десорбции активных частиц на пленке полупроводника в любой момент времени достигается электронное равновесие; д) концентрация однородных примесных центров в пленке полупроводника достаточно велика; е) изменением подвижности электронов проводимости в пленке в процессе адсорбции при малых заполнениях ее поверхности можно пренебречь [6, 7]; ж) взаимодействие акцепторных частиц с примесными атомами металла как центрами адсорбции – единственная причина изменения концентрации этих атомов, подвижность примесных атомов (ионов) металла оксидов, например Zn -атомов в оксиде цинка, достаточно велика; з) спеченные в вакууме или в восстановительной среде пленки оксида цинка обладают мостиковой структурой открытого типа [8], свободной от энергетических барьеров для токопереноса.

В соответствии со сделанными предположениями и результатами работы [1] можно заключить, что при соблюдении указанных условий концентрации электронов проводимости в объеме тонкой спеченной пленки или тонком (меньше длины экранирования) приповерхностном слое монокристалла полупроводника связана с концентрацией в нем примесных центров, ответственных за примесную электропроводность, следующим образом [9]:

$$n_e = [\text{Me}]^*^{1/2} [2(2\pi mkT)^{3/2}/h^3]^{1/2} \exp(-\Delta E/2kT). \quad (5)$$

Анализ уравнения (4) показывает, что, например, для стационарного состояния системы, для которого $k' [\text{Zn}]^* - \beta = 0$ при $t = \infty$ оно трансфор-

мируется, как и следует ожидать, в уравнение (1), связывающее стационарное значение электропроводности с концентрацией растворенного кислорода, справедливость которого хорошо подтверждается опытом [1]. Из уравнения (4) также легко получить выражение для кинетики адсорбции, описывающее изменение электропроводности сенсора (в случае оксида цинка – ее уменьшение) во времени при адсорбции кислорода в отсутствие обратного процесса (десорбции), т.е. для $k_2 = 0$. В этом случае оно имеет следующий вид:

$$\ln(\sigma/\sigma_0) = -(1/2)k_1 c_{O_2} t. \quad (6)$$

Для малых значений правой части уравнения (6) получим упрощенное соотношение:

$$v_1 = \left(\frac{d\sigma}{dt} \right)_{t \rightarrow 0} = (1/2) k_1 c_{O_2} \sigma_0. \quad (7)$$

Из выражения (7) следует, что при указанных выше условиях имеет место прямая пропорциональность между начальной скоростью адсорбции активных частиц в заряженной форме и концентрацией растворенного кислорода либо каких-нибудь других акцепторов электронов. Заметим также, что полученное соотношение представляет интерес для использования в жидких средах полупроводникового сенсора в кинетическом режиме, предложенном нами ранее для газовой фазы [10]. Указанный режим позволяет резко сократить время измерения сигнала сенсора и возврата в исходное состояние (до адсорбции).

Аналогичным образом из общего дифференциального уравнения для начальных условий $[\dot{Zn}] = [\dot{Zn}]_m$ при $t = 0$ в отсутствие растворенного кислорода получим кинетическое уравнение химической десорбции активных частиц с оксидного сенсора, сопровождающейся увеличением его электропроводности:

$$\ln[1 - (\sigma/\sigma_0)^2] = k_2 t + \text{const}, \quad (8)$$

где $\text{const} = \ln[1 - (\sigma_m/\sigma_0)^2]$.

Для малых величин $k_2 t$ уравнение (8) может быть представлено с некоторым приближением в виде простого выражения, связывающего ско-

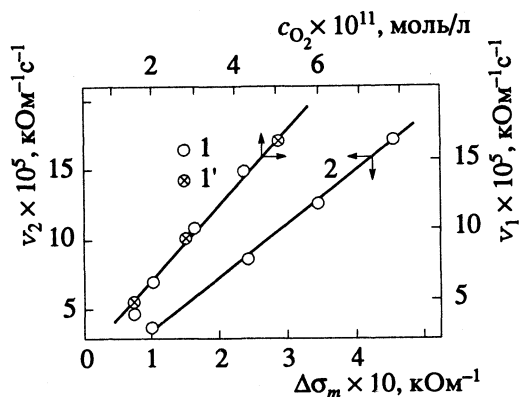


Рис. 4. Зависимости скорости реакции (1) от концентрации растворенного кислорода в этиловом (1) и изопропиловом (1') спиртах и реакции (2) в этиловом спирте от адсорбции кислорода на оксиде цинка в заряженной форме.

рость десорбции с величиной адсорбции кислорода в заряженной форме:

$$v_2 = (d\sigma/dt)_{t \rightarrow 0} = k_2 \Delta\sigma_m = k_2 \gamma a. \quad (9)$$

Из выражения (9) следует, что начальная скорость десорбции линейно связана с величиной a . Полученное соотношение хорошо подтверждается экспериментальными данными (см. рис. 4) для воды и спиртов. Экспериментальные результаты настоящей работы позволили рассчитать соотношения кинетических параметров k_1 и k_2 , равные K_k для воды и спиртов, и сравнить их с аналогичными величинами K_c , полученными в тех же условиях в стационарном режиме в соответствии с уравнением (1). Из данных табл. 1 видно, что для спиртов величины K_k и K_c достаточно близки, в то время как для воды отклонение составляет уже заметную величину. Сопоставление указанных величин свидетельствует, что в условиях наших опытов диффузия кислорода к сенсору и продуктов реакции от него, а также внутреннедиффузионные процессы не лимитировали протекание реакций (1) и (2), так как в противном случае близость значений K_k и K_c не должна иметь места.

С уменьшением диэлектрической проницаемости полярных растворителей ϵ константы K возрастают (табл. 1), что подтверждает ранее полу-

Таблица 1

Вещество	μ, D	ϵ	$\sigma_0 \times 10, \text{кОм}^{-1}$	$K_c \times 10^{-9}$	$k_1 \times 10^{-7}$	$k_2 \times 10^3$	$K_k \times 10^{-9}$	δ
Вода	1.84	81	5.0670	0.745	0.190	4.580	0.417	44
Метанол	1.69	39	5.2698	1.377	0.777	4.654	1.684	23
Этанол	1.70	26	5.2202	3.170	1.155	3.711	3.119	1.6
Изопропанол	1.58	17	5.2499	4.611	1.178	2.957	4.032	12

Обозначения: $K_c = B/c_{O_2}$, $\text{см}^3/\text{моль}$; $k_1 = 2v/\sigma_0 c_{O_2}$, $\text{см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$; $k_2 = v_2/\Delta\sigma_m$, с^{-1} ; $K_k = k_1/k_2$, $\text{см}^3/\text{моль}$; δ – отклонение K_k от K_c , %.

ченные в стационарном режиме результаты [3] для самых различных полярных растворителей.

Изменение кинетических параметров k_1 и k_2 , как можно судить из приведенных табличных данных, с изменением ϵ носит противоположный характер, а именно, величины k_1 с уменьшением ϵ значительно возрастают, в то время как значения k_2 незначительно уменьшаются, что в целом приводит по мере уменьшения ϵ растворителя к значительному росту величин K , т.е. к увеличению адсорбции кислорода.

Для более глубокого понимания механизма исследованных процессов в полярных растворителях необходимо подробное изучение зависимостей указанных кинетических параметров от диэлектрической проницаемости и температуры растворителей, чему будет посвящена следующая работа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мясников И.А. // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 5. С. 1278.
2. Мясников И.А. // Там же. 1981. Т. 55. № 5. С. 1283.
3. Мясников И.А. // Там же. 1981. Т. 55. № 8. С. 2053.
4. Мясников И.А. // Там же. С. 2059.
5. Мясников И.А. // Там же. 1957. Т. 31. № 7. С. 1721.
6. Агаян Б.С., Мясников И.А., Цивенко В.И. // Журн. физ. химии. 1973. Т. 47. С. 980.
7. Агаян Б.С., Мясников И.А., Цивенко В.И. // Там же. 1973. Т. 47. С. 1292.
8. Мясников И.А., Сухарев В.Я., Куприянов Л.Ю., Завьялов С.А. // Полупроводниковые сенсоры в физической химии. М.: Наука, 1991. С. 83 - 93.
9. Шалыт С.С. // Полупроводники в науке и технике. Т. 1. М.: Изд-во АН СССР, 1957. С. 7.
10. Мясников И.А. // Тр. 2-го Всесоюз. совещ. по радиационной химии. М.: Изд-во АН СССР, 1962. С. 699 - 701.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 537.311.33

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОТКЛИКА
ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ОКСИДНЫХ
СЕНСОРОВ В ЖИДКИХ СРЕДАХ

II. РОЛЬ ПОЛЯРНОСТИ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

© 1993 г. И. А. Мясников

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

Поступила в редакцию 21.12.92 г.

Экспериментально исследована зависимость интенсивности отклика электропроводности сенсора – пленки оксида цинка – на следы растворенного в полярных растворителях кислорода от величины их диэлектрической проницаемости. Показано, что скорость нарастания и спада интенсивности сигнала электропроводности сенсора, а также ее стационарное значение при варьировании концентрации растворенного кислорода значительным образом зависят от диэлектрической проницаемости и химически подобных растворителей (простые спирты, вода).

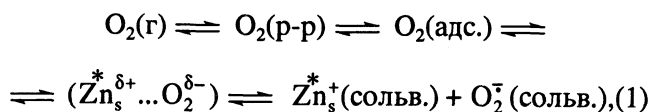
Установлено, что по мере увеличения ϵ скорость нарастания сигнала значительно увеличивается, а скорость его спада – незначительно уменьшается; в результате происходит большое увеличение стационарного сигнала сенсора, связанного с ростом адсорбции кислорода на оксиде в этих условиях. Дано объяснение указанным эффектам.

Показано, что энергия активации химической адсорбции в исследуемых растворителях близка к нулю, а химической десорбции составляет ~4 - 5 ккал/моль, т.е. в 5 раз меньше, чем в газовой фазе. На основании полученных данных сделан вывод о возможности и целесообразности разработки низкотемпературных сенсоров с использованием в разных вариантах полярных жидких сред.

В работе [1] на основании предложенного механизма адсорбции кислорода на оксидах в полярных средах был выведен ряд простых зависимостей, связывающих скорости изменения электропроводности сенсора при адсорбции и химической десорбции кислорода с его концентрацией в жидкой и насыщенной паровой фазах. Выведенные соотношения непротиворечиво описывают полученные экспериментальные результаты для близких по составу и химическим свойствам полярных растворителей – воды и особенно простых алифатических спиртов. В частности, было замечено, что в кинетике химической адсорбции и десорбции кислорода на полупроводниковой (ПП) пленке, например оксида цинка, помещенной в полярную жидкую фазу или насыщенный пар, важную роль играют диэлектрические свойства растворителей.

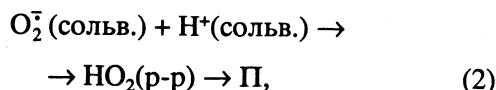
В настоящей работе исследован механизм влияния диэлектрической проницаемости (ϵ) на кинетические параметры электронных процессов, протекающих в ПП-пленке оксида цинка под воздействием химической адсорбции и десорбции кислорода с учетом процессов, рассмотренных в

работе [2]. Схематически адсорбцию можно представить следующим образом:



где $\text{O}_2(\text{адс.})$ – физически адсорбированный кислород, Zn_s^* – примесные атомы цинка в оксиде цинка; δ – доля заряда электрона; $(\text{Zn}_s^{\delta+} \dots \text{O}_2^{\delta-})$ – поверхностный комплекс; O_2^- – супероксидный анион-радикал.

Конкурирующим процессом реакции (1) является химическая десорбция кислорода, энергично протекающая благодаря взаимодействию образующихся на оксиде активных частиц O_2^- с протонами полярного (в особенности протонодонорного) растворителя:



где П – пассивные по отношению к оксиду продукты, полученные в реакции окисления растворителя.

Процессы (1) и (2) при заданных концентрациях растворенного кислорода со временем приводят к установлению стационарного значения примесной электропроводности ПП-пленки [2]:

$$(\sigma_0/\sigma)^2 - 1 = Kc_{O_2},$$

где σ_0 и σ_m – начальная (до адсорбции) и стационарная электропроводности; c_{O_2} – концентрация растворенного кислорода; K – постоянная, не зависящая от этих параметров.

Из приведенных экспериментов следует, что кинетический процесс, связанный с переходом электронов проводимости из ПП-пленки, погруженной в полярный растворитель, на адсорбированные на ней молекулы кислорода (реакция (1)) или другого акцептора электронов, например простейших радикалов [3], значительно ускоряется при прочих равных условиях по сравнению со случаем ПП-пленки в неполярном растворителе (эфиры, углеводороды и др.) или в газовой фазе. Эффект ускорения хемосорбции акцепторных частиц в полярном растворителе и в нашем случае связан, вероятнее всего, с известным динамическим эффектом [4], проявляющимся в системе сольватированных заряженных частиц в полярной среде вследствие ее неравновесной реорганизации, вызванной тепловой флуктуацией поляризации этой среды. Последнее приводит к образованию вокруг заряженных частиц соответствующей неравновесной переходной конфигурации полярных молекул, при которой возникают необходимые условия для электронного перехода в соответствии с принципом Франка–Кондона из полупроводника-донора (примесные атомы, зона) на адсорбированную частицу-акцептор электронов. В случае реакции (1) речь идет, очевидно, о сольватированных поверхностных комплексах ($\text{Zn}_s^{\delta+} \dots \text{O}_2^{\delta-}$), а также анион-радикалах O_2^- и примесных ионах Zn_s^+ оксида.

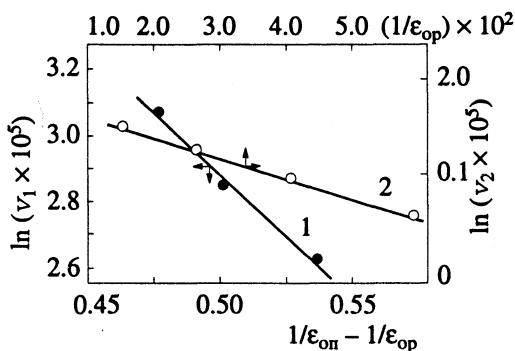


Рис. 1. Зависимости скорости адсорбции (1) и десорбции (2) кислорода от диэлектрических свойств полярных растворителей.

Энергия активации достижения переходной конфигурации симбатна энергии реорганизации полярного растворителя E_p , зависящей, например, для металлического электрода от многих микроскопических параметров следующим образом [5]:

$$E_p = n_e^2 \left(\frac{1}{2r} - \frac{1}{4R} \right) \left(\frac{1}{\epsilon_{оп}} - \frac{1}{\epsilon_{ор}} \right), \quad (3)$$

где n_e – число электронов, одновременно участвующих в переходе; r – радиус иона; R – расстояние частицы, участвующей в переходе, до электрода; $\epsilon_{оп}$ и $\epsilon_{ор}$ – оптическая и статическая поляризации.

Заметим, что (для понимания нашей задачи это очень важно) близкое соотношение между теми же параметрами имеет место и для широкозонного ПП-электрода [6, 7], в котором, в частности, рассматривается преимущественное участие в переходе электронов примесных центров, в нашем случае, например для оксидов металлов, – поверхностных примесных атомов металла оксида или же примесной зоны полупроводника.

Достижение переходной конфигурации, обуславливающей быстрый переход электронов с электрода на адсорбированную частицу, может протекать [8, 9] как классическим путем (над энергетическим барьером) со скоростью, зависящей от температуры, так и квантовым (под барьером, туннелированием) со скоростью, не зависящей от температуры реакционной системы. Заметим, что реально эти два пути могут, вероятно, осуществляться в реагирующей системе одновременно в той или иной доле в зависимости от условий эксперимента, а именно от природы растворителя, температуры реакции и участия разного рода поверхностных примесей.

Из уравнения (3) видно, что энергия активации реакции (1) уменьшается с увеличением радиуса иона и уменьшением расстояния между реагирующей частицей и электродом, а также с уменьшением величины $\epsilon_{ор}$ и увеличением $\epsilon_{оп}$, но значительно возрастает с ростом числа электронов, одновременно участвующих в переходе.

Для количественной экспериментальной проверки уравнения (3) с целью установления механизма реакции, по крайней мере в отношении зависимости энергии активации этой реакции, а следовательно, и скорости реакции (1) в спиртах (метанол, этанол, изопропанол) от величины $(1/\epsilon_{оп} - 1/\epsilon_{ор})$, были использованы результаты измерений скорости v_1 реакции (1), полученные нами в работе [1].

Как видно из рис. 1, с увеличением множителя $(1/\epsilon_{оп} - 1/\epsilon_{ор})$ значение $\ln v_1$ реакции (1) линейно уменьшается, что находится в соответствии с уравнением (3). Величина $\ln v_2$ (ион-ионное взаимодействие) в этом же ряду полярных растворителей также линейно уменьшается по мере увеличения статической диэлектрической проницаемости

растворителя (рис. 1, прямая 2), что находится в согласии с требованием уравнения Амиса [10], описывающего кинетику ион-ионной реакции в полярном растворителе

$$\ln k_2 = \ln k_\infty - \frac{z_A z_B e^2}{\epsilon_{\text{ор}} d_{\text{AB}} k T}, \quad (4)$$

где k_2 и k_∞ – константы скорости реакции (2) для различных значений статической диэлектрической проницаемости (в том числе для ее стандартного значения $\epsilon_{\text{ор}} = \infty$, т.е. для случая, когда электрическое взаимодействие в реакционной системе полностью отсутствует); z_A и z_B – валентности реагирующих ионов (в нашем случае $z_A = z_B = 1$); e – заряд электрона; d_{AB} – максимальное расстояние между ионами, на котором возникает их химическое взаимодействие, k – постоянная Больцмана, T – температура среды. При расчете величины d_{AB} по нашим экспериментальным данным получается вполне разумное значение (см. [2]), что также подтверждает применимость уравнения (4) в этом случае. Таким образом, сопоставление уравнений (3) и (4) с полученными в настоящей работе экспериментальными данными, по крайней мере, не противоречат предложенному механизму электронных процессов, протекающих под влиянием адсорбции и десорбции кислорода на поверхности оксидного ПП-сенсора, погруженного в полярный растворитель (см. табл. 1).

Для получения более надежной информации необходимо располагать температурными зависимостями скоростей этих процессов и их теплотами. Экспериментальные трудности такого рода измерений в жидких средах очевидны. Они связаны прежде всего с необходимостью исследования указанных процессов в узком диапазоне температур при ограниченных средних ($>0^\circ\text{C}$) и низких ($<0^\circ\text{C}$) температурах реакционной среды. Такого рода ограничения в экспериментах связаны с температурными изменениями вязкости растворителей, скоростей диффузии реагирующих частиц, а также диэлектрической проницаемости. Для учета возможных искажений в измерениях концентрации растворенного кислорода сенсорами в указанных экспериментах предварительно были проведены измерения скоростей v_1 и v_2 реакций (1) и (2) в этиловом спирте и воде с необходимыми малыми добавками глицерина, увеличивающими

вязкость сред в такой же степени, как и понижение температуры в наших экспериментах. Проведенные опыты показали, что внешнедиффузионные поправки в них малы по сравнению с измеряемыми величинами. Что же касается влияния температуры среды на внутридиффузионные изменения, то качественно об их малости в наших условиях можно было судить по идентичности полученных значений v_1 и v_2 при разных толщинах оксидных пленок.

Оценка влияния температуры опытов на диэлектрические свойства растворителей была сделана на примере алифатических кислот по известным соотношениям [11]. Было показано, что в наших условиях этим эффектом также можно пренебречь в опытах и с водой, и со спиртами.

Не меньшая трудность при работе со спиртами и оксидным сенсором возникала при повышенных температурах растворителей ($40 - 50^\circ\text{C}$ и выше). Она была связана с началом низкотемпературной каталитической реакции дегидрирования спирта на оксиде, которую, как оказалось, можно наблюдать в этих условиях с помощью оксидного сенсора, играющего роль и катализатора и чувствительного сенсора на водород [12]. Образующийся водород реагирует как с оксидом металла, так и с адсорбированным кислородом, что сопровождается ростом электропроводности сенсора и поэтому при измеряемых концентрациях растворенного кислорода ($\sim 10^{-5}$ об. %) заметно искажает результаты измерения указанных величин с помощью оксидного сенсора в исследуемой области температур. При больших концентрациях кислорода искажения для спиртов становятся малозаметными. В воде, разумеется, эти эффекты полностью отсутствуют, однако малая растворимость кислорода в ней, а также относительно высокая температура замерзания воды накладывают свои нежелательные ограничения на проведение экспериментов такого рода. Полученные данные и их анализ позволили выбрать необходимые условия проведения наших экспериментов. Температура термостата варьировалась в случае спиртов от -60 до 40°C , а для воды – от 1 до 50°C . Скорость перемешивания растворителя составляла 600 об/мин (этого было достаточно, чтобы устранить диффузионные помехи [2]).

Таблица 1. Значения $v_i \times 10^5$ ($\text{кОм}^{-1}\text{с}^{-1}$) при 20°C для различных растворителей

$c_{\text{O}_2} \times 10^{11}$, моль/л	$\Delta\sigma_m \times 10$, кОм^{-1}	v_1	v_2	v_1	v_2	v_1	v_2	v_1	v_2
		H_2O , $\epsilon = 81$		CH_3OH , $\epsilon = 39$		$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\epsilon = 25$		$i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$, $\epsilon = 17$	
7.030	1.00	3.606	4.692	14.031	4.177	17.376	3.862	21.720	2.556
5.024	0.65	2.520	3.345	10.122	3.023	16.724	2.440	14.480	2.199
2.955	0.40	1.303	1.738	6.038	2.131	9.426	1.448	8.690	1.224
1.478	0.21	0.695	0.869	3.823	0.937	4.344	0.589	4.830	0.600

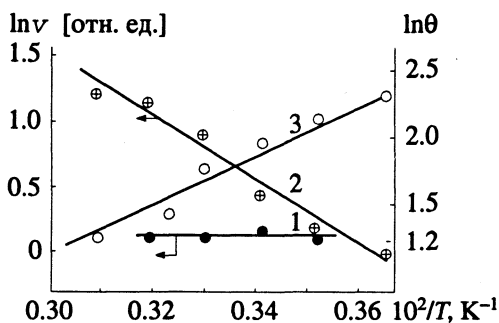


Рис. 2. Зависимости скорости адсорбции (1) и десорбции (2) кислорода на пленке оксида цинка в воде от температуры в аррениусовых координатах; 3 – температурная зависимость степени заполнения поверхности пленки оксида адсорбированным кислородом в заряженной форме (θ в относительных единицах).

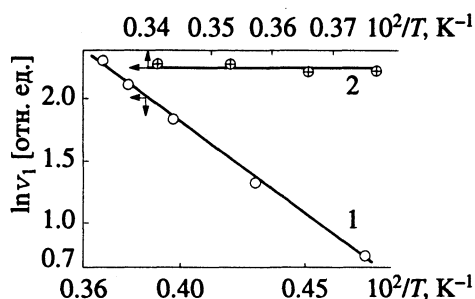


Рис. 3. Зависимость скорости адсорбции кислорода на оксиде цинка от температуры в этиловом спирте: 1 – область от 0 до -60°C , 2 – от 0 до 50°C .

На рис. 2 в аррениусовых координатах показаны результаты измерения скоростей v_1 и v_2 как функций температуры воды. Из наклона прямых видно, что энергия активации реакции (1), связанная с переходом электронов из полупроводника на адсорбированные молекулы кислорода, близка к нулю, в то время как для ион-ионной реакции (2) ее величина составляет 4 ккал/моль. Прямая 3 на рис. 2 отображает зависимость от температуры стационарного заполнения поверхности оксидной пленки адсорбированным кислородом, определяемого конкуренцией реакций (1) и (2) на поверхности оксидной пленки-сенсора, т.е. величиной $K \sim v_1/v_2$. Благодаря тому, что скорость v_1 химической адсорбции в нашем случае не зависит от температуры (прямая 1 рис. 2), теплота этого процесса близка энергии активации химической десорбции кислорода и составляет, как показал расчет, 5 ккал/моль. Близость указанных величин также подтверждает справедливость полученных кинетических данных по адсорбции кислорода.

Результаты аналогичных экспериментов в этиловом спирте показаны на рис. 3. Видно, что в области $t > 0^\circ\text{C}$, как и в воде, энергия активации

адсорбции близка к нулю, в то время как в области от 0 до -60°C она составляет ~ 2.7 ккал/моль.

Наши измерения в отсутствие кислорода электропроводности σ_0 сенсора в этиловом спирте в атмосфере водорода и азота в интервале от 40 до -60°C показали в области $t > 0^\circ\text{C}$ наличие эффекта истощения в пленке оксида цинка, связанного с

почти полной ионизацией примесных Zn^* -атомов, о чем можно судить по температурному ходу электропроводности, обусловленному рассеянием электронов проводимости ПП-пленки при ее нагревании, сопровождающимся уменьшением их подвижности.

В области от 0 до -60°C , напротив, наблюдается четкая положительная зависимость примесной электропроводности пленки от температуры спирта в соответствии с известным выражением [13]

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E/2kT),$$

где E – энергия активации электропроводности, составляющая в нашем случае ~ 2 ккал/моль, что указывает на участие электронов донорных примесных центров Zn^* , лежащих вблизи дна зоны проводимости.

Из полученных результатов можно, очевидно, прийти к выводу, что энергия активации реакции (1), т.е. адсорбции, в области от 0 до -60°C в выбранных условиях также близка к нулю, а измеренная кажущаяся ее величина, равная 2.7 ккал/моль, связана с температурным изменением концентрации электронов в зоне проводимости полупроводника, откуда скорость их перехода на акцептор электронов, например адсорбированные молекулы O_2 в незаряженной форме или другие частицы, пропорциональна их концентрации (которая в этих опытах поддерживалась постоянной), а также электронов проводимости.

Результаты исследования механизма отклика электропроводности ПП-сенсора, изготовленного из оксида цинка [1–3], позволяют заключить, что обратимость и малая инерционность отклика электропроводности такого сенсора при низких температурах связаны главным образом с поверхностными химическими процессами, а именно безактивационной хемосорбцией кислорода (прямой процесс) и образованием химически активных анион-радикалов кислорода и их взаимодействием на поверхности оксидного сенсора с молекулами растворителя или соответствующих малых активных добавок к нему (обратный процесс).

Что же касается роли электронной подсистемы полупроводника в этих поверхностных процессах, например электронов проводимости, то они не лимитируют их протекание, а только отслеживают, как видно из приведенного материала, достаточно строго концентрацию акцепторных частиц на поверхности сенсора – тонкой

пленки оксидного полупроводника, спеченной в восстановительной атмосфере, т.е. безбарьерной пленки.

Сделанный вывод справедлив, разумеется, только для малого покрытия поверхности сенсора адсорбированными частицами, которое обусловлено как малыми концентрациями растворенного вещества (в нашем случае кислорода, область адсорбции Генри), так и химически активными добавками к растворителю (нейтральными в отношении сенсора, но активными в отношении образующихся на поверхности сенсора в процессе адсорбции кислорода активных частиц). Указанные добавки позволяют значительно расширить интервал концентраций анализируемых частиц в растворе, оставаясь при этом в области Генри, где выполняются простые количественные соотношения между концентрацией этих частиц и электропроводностью сенсора, что упрощает использование полупроводниковых химических сенсоров.

Рассмотренные на примере оксида цинка и кислорода применения жидких полярных растворителей и их насыщенных паров [2] для построения оксидных ПП-сенсоров, работающих при комнатной и более низких температурах в обратимом режиме, позволяют надеяться на то, что покрытия ПП-оксидных пленок полярными (протонодонорными) и трудно испаряющимися тонкими жидкими слоями с соответствующими микродобавками к ним химически активных веществ явятся одним из перспективных путей создания низкотемпературных обратимых химических ПП-сенсоров на многие примеси в газовых и жидких средах в широком диапазоне концентраций. Такого рода сенсоры могут найти широкое применение в экологически загрязненных системах, связанных с окружающей нас атмосферой и в особенности водными бассейнами, где применимы только низкотемпературные сенсоры, подобные предложенным [14].

С помощью этих сенсоров может быть решена, например, такая экологически важная задача, как непрерывный контроль содержания кислорода в реках и озерах на различных глубинах и в застойных местах, особенно в зимнее время подо льдом, что жизненно необходимо для успешного развития любого рыбного и ему подобного хозяйства, в котором до сих пор отсутствуют быстродействующие приборы для этих целей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мясников И.А. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 7.
2. Мясников И.А. // Там же. 1981. Т. 55. № 8. С. 2053.
3. Мясников И.А. // Там же. 1981. Т. 55. № 5. С. 1283.
4. Догондзе Р.Р., Кузнецов А.М. // Итоги науки и техники. Кинетика и катализ. Т. 5. Кинетика гетерогенных хим. реакций в растворах. М.: ВИНТИ, 1978.
5. Кришталик Л.И. // Электродные реакции. Механизм элементарного акта. М.: Наука, 1979.
6. Gerischer // Z. Phys. Chem. (NF). 1961. В. 27. S. 48.
7. Gerischer // Ibid. 1960. В. 26. S. 325.
8. Догондзе Р.Р., Кузнецов А.М. // Итоги науки и техники. Физическая химия. Т. 2. Кинетика. М.: ВИНТИ, 1973. С. 3.
9. Догондзе Р.Р., Кузнецов А.М. // Вестн. МГУ. Серия физическая. 1970. Т. 195. С. 1135.
10. Амис Э. // Влияние растворителей на скорость и механизм химических реакций. М.: Мир, 1966.
11. Phadke R.S. // J. Indian Inst. Sci. 1952. V. 34. P. 293.
12. Мясников И.А. // Журн. физ. химии. 1959. Т. 33. С. 2564.
13. Шалыт С.С. // Полупроводники в науке и технике. М.: Изд-во АН СССР. 1957. Т. 2. С. 7.
14. Мясников И.А., Сысоева А.П. А. с. 737357 СССР // Б. И., 1980. № 20.

УДК 541.8:546.175–323:547.21

ВЫСОКАЯ РАСТВОРИМОСТЬ УГЛЕВОДОРОДОВ И ЭФФЕКТЫ ИОННОГО ВЫСАЛИВАНИЯ В ВОДНОЙ АЗОТНОЙ КИСЛОТЕ

© 1993 г. Е. С. Рудаков, А. И. Луцык, Г. Г. Гундилович

Академия наук Украины,

Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко, Донецк

Поступила в редакцию 12.02.91 г.

Измерены коэффициенты распределения между газом и раствором для углеводородов (УВ) в 57.5%-ной HNO_3 и для пропана в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3$ во всей области ее составов. Установлено, что растворимость УВ в азотной кислоте за счет эффектов сольватации гораздо выше, чем в воде и растворах $\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$. Показано, что выполняется предложенное ранее уравнение $\lg \alpha = x_w \lg \alpha_w + x_a \lg \alpha_a + L(\bar{V}^E/V)$, где x_w и x_a – мольные доли воды и кислоты, параметры α_w и α_a – относятся к воде и 100%-ной кислоте, $\bar{V}^E/V$ – относительное сжатие раствора, L – параметр.

Растворимость углеводородов и других мало-полярных соединений, как правило, снижается при переходе от воды (S_0) к растворам солей и кислот (S). Эффект концентрации электролита ($c_{\text{эл}}$) передается уравнением Сеченова

$$\lg(S_0/S) = Kc_{\text{эл}},$$

где K – коэффициент высаливания [1]. Вследствие высаливания значения равновесного коэффициента распределения углеводородов (УВ) между газом и раствором $\alpha = (c_g/c_s)_{c_{\text{эл}} \rightarrow 0}$ (величина α^{-1} равна растворимости при заданной кон-

центрации субстрата в газовой фазе) растут с увеличением $c_{\text{эл}}$. В этой связи совершенно неожиданными были недавно полученные данные о высокой растворимости (всаливании) в азотной кислоте изобутилена [2] и тем более циклоалканов ($\alpha < 2$ для $c\text{-C}_6\text{H}_{10}$ и $c\text{-C}_5\text{H}_{10}$ в 56.5%-ной HNO_3 при 25°C [3]), тогда как в воде значения α равны соответственно 8.0 и 7.7 [4]. Для выяснения характера этой аномалии и ее причин мы измерили методом, предложенным в работе [5], при 25°C значения α для УВ различного строения в 57.5%-ной HNO_3 (табл. 1), а также для пропана во всей области составов системы $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3$ (рис. 1).

Видно, что повышенная растворимость УВ (меньшие значения α) в 57.5%-ной HNO_3 по сравнению с водой и тем более с серной кислотой близкой концентрации – общее явление. При этом в отличие от системы $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$, где зависимость величины α от $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ имеет вид кривой с максимумом, увеличение концентрации азотной кислоты ведет к росту растворимости (снижению величин α) пропана во всей области составов системы $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3$ (рис. 1). Формально уравнение Сеченова для пропана при $c_{\text{эл}} = [\text{HNO}_3]$ выполняется в области до 8 М HNO_3 и отвечает всаливанию ($K = -0.013 \text{ M}^{-1}$).

Поскольку комплексообразование (протонирование, водородные связи, перенос заряда) между алканом и HNO_3 исключено, причиной наблюдаемого всаливания могут быть только сольватационные эффекты. И действительно, нами найдено, что растворимость пропана в 100%-ной HNO_3 на порядок выше, чем в серной кислоте. Отметим, что для 100%-ной HNO_3 параметр растворимости Гильдебранда $\delta = 35 \text{ Дж}^{1/2} \text{ см}^{-3/2}$ (при 20°C) близок к $\delta = 25 \text{ Дж}^{1/2} \text{ см}^{-3/2}$ для нитрометана.

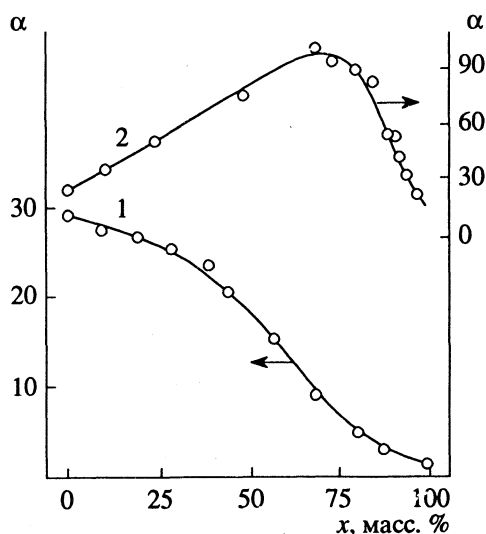


Рис. 1. Влияние концентрации кислоты x на величину α при 25°C для пропана в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3$ (линия 1) и метана в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$ [6] (линия 2). Сплошные кривые – расчет по уравнению (1).

В системах, содержащих электролит, важно разделить чисто сольватационные эффекты ионного высаливания. С этой целью ранее нами предложено уравнение [6]:

$$(\lg \alpha)^E = \lg \alpha - x_w \lg \alpha_w - x_a \lg \alpha_a - L(V^E/V), \quad (1)$$

где x_w и x_a — мольные доли воды и кислоты в смеси; α_w , α_a и α — коэффициенты распределения субстрата для воды, кислоты и раствора соответственно; $(V^E/V) = (V - x_w V_w - x_a V_a)/V$ — относительное сжатие раствора; L — параметр. Смысл эмпирического уравнения (1) состоит в том, что избыточное значение $(\lg \alpha)^E$ определяется эффектом ионного высаливания; мерой последнего является ионная сила раствора, которая, по крайней мере в случае серной кислоты [6], пропорциональна сжатию (электрострикции) раствора за счет взаимодействия между компонентами.

Обработка данных для пропана показывает, что уравнение (1) выполняется во всей области концентраций серной кислоты (см. рис. 1) при $L = -1.8$.

Полученные результаты ведут к заключению, что наблюдаемый эффект всаливания неэлектролитов в водных растворах азотной кислоты является кажущимся, а причина его в том, что ионное высаливание азотной кислотой мало по величине (в случае серной кислоты $L = -(6-9)$ [6]) и перекрывается более мощным эффектом соль-

Таблица 1

УВ	HNO ₃ (12.3 М)	H ₂ O	H ₂ SO ₄ (14 М) [5]
C ₂ H ₆	18	23	86
C ₄ H ₁₀	12	37	77
i-C ₅ H ₁₂	11	55	86
n-C ₆ H ₁₄	7.7	65	77
n-C ₈ H ₁₈	4.5	110	—
PhH	0.06	0.23	0.48

ватационного связывания углеводородов молекулами HNO₃, вероятно, за счет дисперсионных сил.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Конник Э.И. // Успехи химии. 1977. Т. 46. № 6. С. 1097.
2. Кожевников И.В., Ханхасаева С.Ц., Куликов С.М. // Кинетика и катализ. 1989. Т. 30. № 1. С. 50.
3. Тищенко Н.А., Рудаков Е.С., Волкова Л.К. // Там же. 1989. Т. 30. № 2. С. 319.
4. Hine J., Mookerjee P.K. // J. Org. Chem. 1975. V. 40. N. 3. P. 292.
5. Рудаков Е.С., Луцык А.И. // Межмолекулярные взаимодействия и реакционная способность органических соединений. Киев: Наук. думка, 1983. С. 3.
6. Рудаков Е.С., Луцык А.И., Суйков С.Ю. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 5. С. 1153.

УДК 541.1:547

ЧАСТОТА ВАЛЕНТНОГО КОЛЕБАНИЯ ИМИННОЙ СВЯЗИ В ИК-СПЕКТРЕ ПОГЛОЩЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНИЛГИДРАЗОНА АЦЕТОФЕНОНА

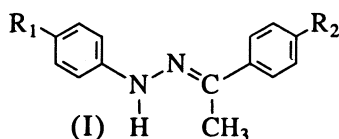
© 1993 г. Дж. А. Кереселидзе

Тбилисский государственный университет им. И. Джавахишвили

Поступила в редакцию 08.10.91 г.

Изучено влияние заместителя на частоту поглощения валентного колебания иминной связи ($\nu\text{N}=\text{C}$) в производных фенилгидразона ацетофенона. Показано, что электронодонорный заместитель в *пара*-положении фенильного кольца ацетофенона (R_2) вызывает смещение полосы поглощения $\nu\text{N}=\text{C}$ в сторону низких частот, а электроноакцепторный – в сторону высоких; заместитель в *пара*-положении фенильного кольца (R_1) гидразона не влияет на эту полосу поглощения.

Частота поглощения в ИК-спектре валентного колебания иминной связи ($\nu\text{N}=\text{C}$) фенилгидразонов по литературным данным [1–4] меняется в области 1560–1650 см^{-1} в зависимости от строения и растворителя. С целью изучения влияния заместителя в фенильных кольцах на $\nu\text{N}=\text{C}$ нами были получены ИК-спектры *пара*-замещенных фенилгидразонов *пара*-замещенного ацетофенона



где $R_1 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{NO}_2$; $R_2 = \text{H}, \text{OCH}_3, \text{NH}_2, \text{Cl}, \text{NO}_2$.

Полученные данные приведены в табл. 1. По этим данным построена зависимость $\nu\text{N}=\text{C}$ от σ -константы заместителя по Гаммету (рис. 1). Коэффициент корреляции $r = 0.962$, а реакционная постоянная $\rho = 0.432$. Из этой зависимости видно, что электронодонорный заместитель вызывает смещение полосы поглощения $\nu\text{N}=\text{C}$ в сторону низких частот, а электроноакцепторный – в сторону высоких. В ИК-спектре *пара*-замещенных фенилгидразона ацетофенона ($R_2 = \text{H}$) наблюдается одинаковое значение $\nu\text{N}=\text{C}$ (1691 см^{-1}) для всех заместителей (указанные соединения не растворимы в хлороформе, поэтому сняты их спектры в ДМСО).

Таблица 1. Значения частоты (ν , см^{-1}) валентного колебания иминной связи $\text{N}=\text{C}$ в производных фенилгидразона ацетофенона(I)

R_1	R_2	ν	R_1	R_2	ν
хлороформ			ДМСО		
H	OCH ₃	1678	H	H	1691
H	NH ₂	1682	CH ₃	H	1691
H	H	1686	NO ₂	H	1691
H	Cl	1688			
H	NO ₂	1693			

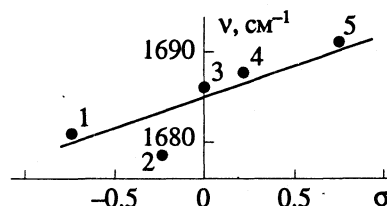


Рис. 1. Зависимость частоты валентного колебания $\text{N}=\text{C}$ -связи (ν) от σ -константы заместителя по Гаммету; 1 – $n = \text{NH}_2$, 2 – $n = \text{OCH}_3$, 3 – H, 4 – $n = \text{Cl}$, 5 – $n = \text{NO}_2$.

Следовательно, $\nu\text{N}=\text{C}$ в фенилгидразонах ацетофенона проявляет чувствительность по отношению к заместителю в *пара*-положении фенильного кольца ацетофенона ($R_1 = \text{H}$) и не проявляет чувствительности к заместителю в *пара*-положении фенильного кольца гидразона ($R_2 = \text{H}$). Этот факт можно объяснить известным представлением [5] о том, что иминная группа гидразонного фрагмента является изоэлектронным аналогом карбонильной группы ацетофенона, частота валентного колебания которой существенным образом зависит от заместителя в *пара*-положении ацетофенона. Нечувствительность $\nu\text{N}=\text{C}$ к замене R_1 , по всей вероятности, связана с дальним действием заместителя.

ИК-спектры в хлороформе и диметилсульфоксиде были получены на спектрометре UR-20 в жидкостных кюветах из NaCl.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tanner E.M. // Spectrochimica Acta. 1959. N. 1. P. 20.
2. O'Connor R., Rosenbrook E. // J. Org. Chem. 1961. V. 26. P. 5208.
3. Tosi G., Cardellini L. // Acta Crystallographica. 1988. V. 44. P. 55.
4. Шагидуллин Р.Р., Самтарова Д.К., Семенова Н.В. и др. // Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. 1963. № 4. С. 633.
5. Китаев Ю.П., Бузыкин Б.И. Гидразоны. М.: Наука, 1974. С. 83.

УДК 539.233 : 532.783

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЗОГЕННЫХ МОЛЕКУЛ
В СМЕШАННЫХ ЛЕНГМЮРОВСКИХ МОНОСЛОЯХ

© 1993 г. Л. А. Батраченко, Л. Н. Лисецкий, В. В. Лях

Академия наук Украины, Институт монокристаллов, Харьков

Поступила в редакцию 21.01.92 г.

Отмечены три типа концентрационного поведения изотерм давление–площадь (π – A) смешанных ленгмюровских монослоев, содержащих мезогенные молекулы: а) хорошая взаимная растворимость и более плотная упаковка в смешанной системе (например, холестерин–цианобифенил); б) ограниченная взаимная растворимость с отдельными точками коллапса (холестерин–стеариновая кислота); в) обратимое образование двуслойной структуры (цианобифенил–стеариновая кислота). Показано, что это поведение коррелирует с эффектами анизотропных межмолекулярных взаимодействий в мезофазах аналогичных систем, в частности, случай в) соотносится с повышением термостабильности смектической мезофазы цианобифенилов при введении длинноцепочечных алифатических кислот.

В последнее время большой интерес вызывают функциональные материалы на основе анизотропных органических сред, в частности, моно- и мультимолекулярных пленок Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) [1]. Ленгмюровские монослои и ЛБ-пленки во многих отношениях сходны со смектическими жидкими кристаллами – обе эти системы могут характеризоваться особенностями ориентационного, ротационного и внутриплоскостного трансляционного порядка, и в обоих случаях молекулярное упорядочение определяется тонким равновесием между анизотропными силами межмолекулярной когезии и силами отталкивания, связанными с геометрией упаковки. Многие типичные мезогены образуют достаточно устойчивые ленгмюровские монослои [2–4], а наличие мезогеноподобного анизометричного гидрофобного ядра может быть фактором, способствующим стабильности ЛБ-пленок [5].

Для изучения межмолекулярных взаимодействий в ленгмюровских монослоях представлялось целесообразным исследование смешанных монослоев, содержащих мезогены или амфифильные молекулы, сходные по структуре с типичными мезогенами. Это позволило бы сопоставить результаты, полученные для монослоев, с особенностями свойств соответствующих жидкокристаллических смесей.

Для исследования бинарных монослоев мы выбрали следующие исходные вещества: 4-октил-окси-4'-цианобифенил (80ЦБ), холестерин (Хол) и стеариновую кислоту (СК).

Соединение 80ЦБ – классический мезоген, образующий нематическую и смектическую- A_d мезофазы ($S_C \rightarrow 54.5^\circ\text{C} \rightarrow S_A \rightarrow 67^\circ\text{C} \rightarrow N \rightarrow 80^\circ\text{C} \rightarrow I$). Исходя из результатов исследования монослоев

цианозамещенных мезогенов [3], способность 80ЦБ к образованию монослоя должна была бы быть промежуточной между, например, 4-амил-4'-цианотерфенилом, образующим вполне стабильные монослои, и 4-цианобифенилом, не образующим монослоя (давление коллапса $\pi_{\text{coll}} \approx 0$); 80ЦБ можно считать подходящим “квазиленгмюрогенным” веществом по аналогии с “квазимезогенами”.

Холестерин образует стабильные монослои [5] и имеет структуру гидрофобной части (стероидное ядро), характерную для большого класса типичных мезогенов – производных холестерина.

Стеариновая кислота помимо того, что является классическим примером вещества, образующего ленгмюровский монослой, при введении в

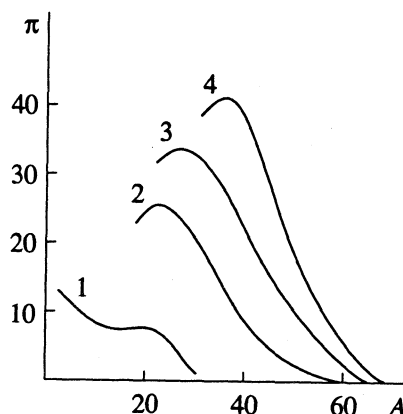


Рис. 1. Диаграммы давление–площадь (π , мН/м; A , $\text{\AA}^2/\text{молекул}$) для смешанных монослоев 80ЦБ–холестерин при содержании холестерина 0 (1), 10 (2), 30 (3), 100 масс. % (4).

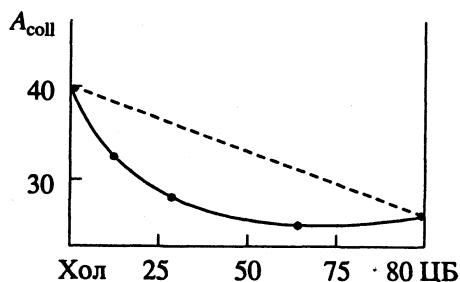


Рис. 2. Зависимость поверхностного давления в точке коллапса (A_{coll} , $\text{\AA}^2/\text{молек}$) от концентрации (масс. %) в смешанном монослое 80ЦБ–холестерин.

цианобифенильную матрицу приводит к повышению термостабильности смектики-A [6].

Смешанные монослои получали путем нанесения растворов соответствующего состава в хлороформе или гексане на поверхность дважды дистиллированной и деионизированной воды. Изотермы давление–площадь (π – A) были получены с помощью стандартной лэнгмюровской ванны (производство МНПО “НИОПИК”) с весами Вильгельми. Температуру и pH субфазы поддерживали постоянными соответственно при значениях 25°C и 7.

Изотермы π – A смешанных монослоев 80ЦБ–Хол представлены на рис. 1. Изотермы для различных концентраций образуют непрерывный ряд, и давление коллапса π_{coll} принимает значения, промежуточные между величинами для чистых веществ. Отрицательные отклонения от аддитивности соответствующих значений A_{coll} (рис. 2)

указывают на более сильную межмолекулярную когезию в смешанной системе, что может соотноситься с особенностями межмолекулярной упаковки нематико-холестерических смесей в мезофазе [7]. Такой тип концентрационной зависимости изотерм π – A вполне типичен для смешанных монослоев и, как следует из рис. 2, он может осуществляться также и в случае веществ со сравнительно слабой амфифильностью и наличием жестких мезогенных ядер.

Качественно иной характер имеют π – A -кривые в системе 80ЦБ–СК (рис. 3). При сжатии смешанного монослоя мы получаем горизонтальные участки на диаграммах π – A при примерно одинаковом давлении ($\pi \approx 10$ мН/см²), а при дальнейшем сжатии – обычную картину коллапса. При низких концентрациях 80ЦБ (≤ 25 масс. %) значения A_{coll} составляют ~ 20 $\text{\AA}^2/\text{молек}$, что позволяет предположить вертикальную упаковку молекул 80ЦБ и СК. При более высоких концентрациях 80ЦБ горизонтальный участок расширяется с появлением выпуклой области при ≈ 60 масс. % 80ЦБ. Значения A_{coll} снижаются, становясь меньше минимальных физически допустимых величин в предположении вертикальной упаковки. Это можно объяснить частичным вытеснением молекул 80ЦБ с поверхности раздела под влиянием взаимодействия диполей кислоты и цианобифенила. Аналогичные механизмы были предложены и для других смешанных систем, содержащих, наряду с алифатическими кислотами или спиртами, также большие полярные молекулы [8, 9].

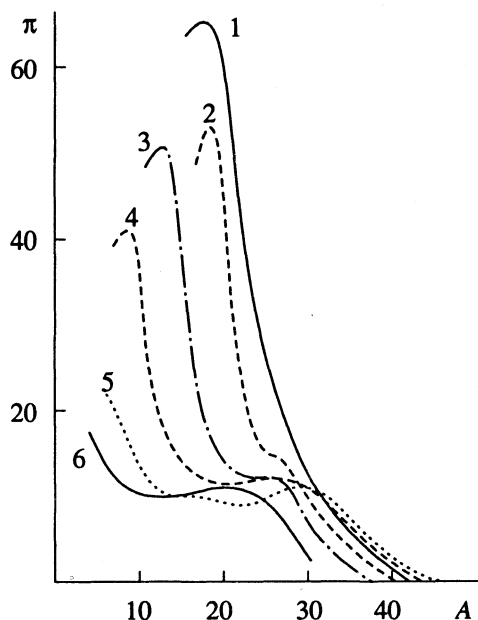


Рис. 3. Диаграммы π – A для смешанных монослоев 80ЦБ–стеариновая кислота при содержании последней 100 (1), 90 (2), 70 (3), 50 (4), 30 (5), 0 масс. % (6).

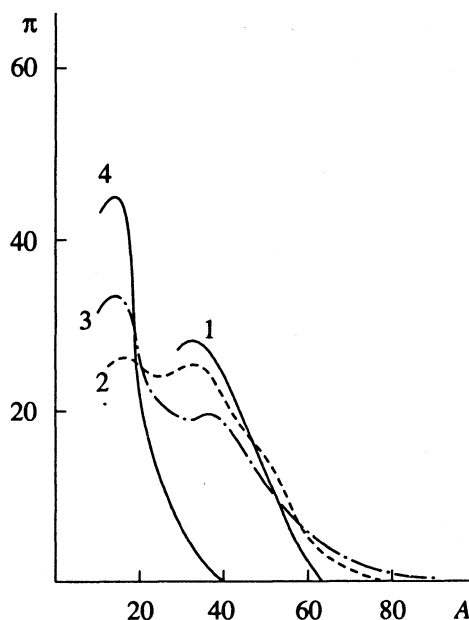


Рис. 4. Диаграммы π – A для смешанных монослоев холестерин – стеариновой кислоты при содержании последней 0 (1), 25 (2), 50 (3), 100 масс. % (4).

В области предполагаемого вытеснения π -A-кри-вые оставались обратимыми без заметного гистерезиса, что существенно отличалось от истинного коллапса. В качестве возможного объяснения можно предложить возможность образования упорядоченной двуслойной структуры, в которой группы CN, отделившись от субфазы, располагаются между упорядоченными алкильными цепями стеариновой кислоты, образуя структуру, аналогичную индуцированной смектике в системе цианобифенил-карбоновая кислота [6]. В системе 4-алкил-4'-цианотерфенил-арахидиновая кислота [10] общая картина аналогична, но менее ярко выражена из-за более высокой стабильности монослоя индивидуальных молекул терфенила [3].

В третьей из исследованных систем (Хол-СК) наблюдается еще один тип концентрационного поведения π -A-диаграмм (рис. 4). Для смешанных монослоев отмечены две отдельные точки коллапса со значениями A_{coll} , близкими к величинам для индивидуальных молекул (соответственно ~ 20 и $\sim 40 \text{ \AA}^2/\text{молек}$). Можно предположить, что компоненты обладают несмешиваемостью в монослое, по крайней мере на уровне ближнего порядка. Диаграммы π -A не полностью обратимы, наблюдается заметный гистерезис, это согласуется с предположением о том, что в данной системе при $A \approx 40 \text{ \AA}^2/\text{молек}$ происходит истинный коллапс (в отличие от случая образования двуслойной структуры в системе 80ЦБ-СК).

Таким образом, можно заключить, что особенности межмолекулярного взаимодействия разнородных компонентов, обуславливающих макроскопические характеристики смешанных ленгмюровских монослоев, во многом аналогичны соответствующим жидкокристаллическим системам, в особенности при наличии трансляционного порядка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Блинов Л.М. // Успехи физ. наук. 1988. Т. 155. № 3. С. 443.
2. Doerfler H.D., Kerscher W., Sackmann H. // Z. phys. Chem. 1972. B. 251. N. 5/6. S. 314.
3. Daniel M.F., Lettington O.C., Small S.M. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1983. V. 96. N. 1/4. P. 373.
4. Krishnamurthy K.S., Katti S.S. // Liq. Cryst. 1989. V. 6. N. 3. P. 281.
5. Xu X., Kawamura S., Era M. et al. // Nihon Kagaku Kaishi (J. Chem. Soc. Jap., Chem. and Ind. Chem.). 1987. N. 11. P. 2083.
6. Батраченко Л.А., Лисецкий Л.Н. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 10. С. 2820.
7. Лисецкий Л.Н., Чилая Г.С. // Успехи. физ. наук. 1981. Т. 134. № 2. С. 279.
8. Kawabata Y., Sekiguchi T., Tanaka M. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. N. 18. P. 5270.
9. Nagamura T., Koga T., Ogawa T. // Denki Kagaku. 1989. V. 57. N. 12. P. 1223.
10. Sakuhara T., Nakahara H., Fukuda K. // Thin Solid Films. 1988. V. 159. P. 345.

УДК 541.183

АДСОРБЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ НА ГРАНИЦЕ ТВЕРДОЙ И ЖИДКОЙ
ФАЗ ПРИ ОСАЖДЕНИИ ГЛИНИСТЫХ СУСПЕНЗИЙ

© 1993 г. И. Ю. Никитина

Уральский политехнический институт им. С.М. Кирова, Екатеринбург

Поступила в редакцию 14.02.92 г.

Исследованы кинетика осаждения глинистых суспензий в присутствии различных флокулянтов и влияние этих флокулянтов на поверхностное натяжение растворов.

Адсорбционные процессы на границе твердой и жидкой фаз часто являются одной из стадий их взаимодействия. Обычно в процесс вовлекается только часть твердой поверхности, которую имеют совокупностью активных адсорбционных центров. При исследовании явлений флокуляции было установлено, что количество активных центров может изменяться с величиной водородного показателя (рН) и зависеть от характера адсорбирующихся частиц [1]. В процессах флокуляции молекулы флокулянта могут изменять свою фор-

му, что может отражаться на их способности к адсорбции. В связи с этим можно было ожидать, что при осаждении глинистых суспензий отмеченные выше факторы могут отражаться на скорости осаждения.

Проведение цикла исследований позволило заключить, что увеличение расхода флокулянта влияет на скорость осаждения различным образом для различных флокулянтов. Все использованные флокулянты разделяются на три группы. В первой группе флокулянты несущественно увеличивают скорость осаждения, которая от их расхода практически не зависит (рис. 1). Различие в действиях этих флокулянтов выявлено не было. В другой группе флокулянт ускорял осаждение в большей степени [2], но при высоких расходах его проявлялось тормозящее действие. Флокулянты третьей группы увеличивали скорость осаждения при равных расходах в различной степени (рис. 2), при этом на кривых "скорость осаждения–расход флокулянта" установлены горизонтальные участки. Последнее обстоятельство указывало на то, что процессы взаимодействия флокулянтов с твердой фазой и осаждения суспензии состоят из нескольких этапов.

Методом максимального давления в пузырьке, формирующегося в течение 4 - 5 мин, сняли изотермы поверхностного натяжения растворов флокулянтов каждого типа (72 Г, ПААБ-83 и ПАА-194) (рис. 3), по уравнению изотермы адсорбции Гиббса

$$\Gamma_i = -\frac{1}{RT} \frac{d\sigma}{d \ln c} \quad (1)$$

оценили величины адсорбции флокулянтов в условиях насыщения ими поверхности. Они оказались равными 7.7×10^{-11} (для 72 Г), 2.9×10^{-11} (для ПАА-194) и 6.7×10^{-11} моль/см² (для каждого из двух участков кривой для ПААБ-83). Обращает на себя внимание слабая поверхностная активность флокулянта третьей группы, а также наличие излома на изотерме для ПААБ-83, который можно трактовать как свидетельство из-

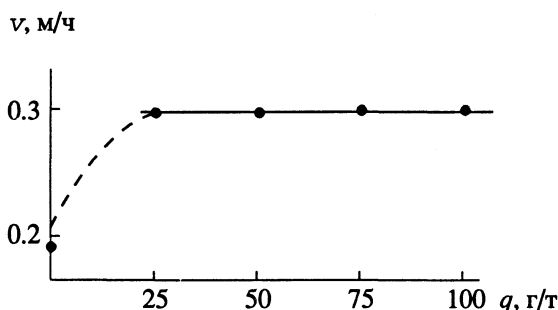


Рис. 1. Влияние расхода флокулянтов (72 Г, 80 F, 72 E, 80 E', ПААЭ-230) на скорость осаждения.

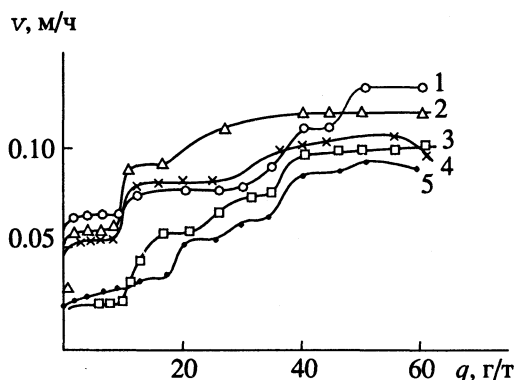


Рис. 2. Влияние расхода флокулянтов (1 – ПАА-194, 2 – ПАА-196, 3 – ПАА-181, 4 – ПАА-222, 5 – ПАА-189) на скорость осаждения.

менений строения молекул флокулянта в адсорбционном слое.

Необходимо отметить, что для флокулянтов ПАА-222 и ПАА-189 при повышенных расходах наметились максимумы на кривых рис. 2, т.е. было замечено тормозящее действие. Появление горизонтальных участков на кинетических кривых можно трактовать как стадийное заполнение молекулами флокулянта адсорбционных центров различных типов на твердой фазе. При этом не исключено изменение строения молекул флокулянта. Как видно, в том и в другом явлениях осуществляются скачкообразные переходы. Следовательно, количество и характер активных центров на поверхности твердой фазы зависят от расхода флокулянта. Необходимо иметь в виду, что активный центр проявляется в ходе адсорбции, зависящей как от характера твердой поверхности, так и от строения и энергии связи молекул флокулянта с жидкой фазой.

В специальных опытах при расходе флокулянтов в 50 г/т, когда достигается последняя кинетическая остановка, обнаружено, что предварительное взбалтывание пульпы не влияло на скорость осаждения. Следовательно, формирование поверхностных слоев молекул флокулянта на твердых частицах, несмотря на большие размеры

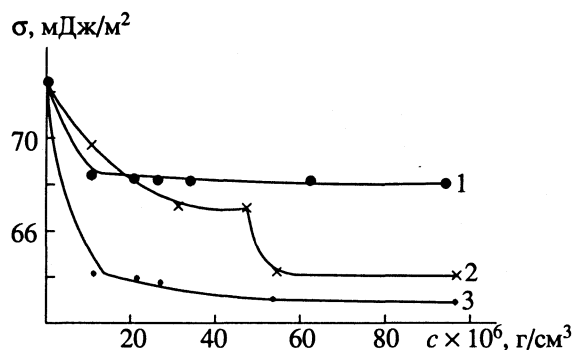


Рис. 3. Изотермы поверхностного натяжения растворов флокулянтов (1 — ПАА-194, 2 — ПААБ-83, 3 — 72 Г).

молекул, не имеет диффузионных затруднений и идет достаточно быстро по законам адсорбционных процессов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вейцер Ю.И., Минц Д.М. Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки природных и сточных вод. М.: Стройиздат, 1984. 200 с.
2. Никитина И.Ю., Василевская О.Ф. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1990. В. 3. С. 13.

УДК 541.183.022

ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛЯРИЗОВАННЫХ
КВАРЦЕВЫХ ДИСПЕРСИЙ

© 1993 г. В. А. Матвиенко

Макеевский инженерно-строительный институт

Поступила в редакцию 13.03.92 г.

Изучены поверхностные свойства кварцевых дисперсий, поляризованных в высоковольтном электростатическом поле, по данным диэлектрической проницаемости, суспензионного эффекта и адсорбции индикаторов Гаммета. Показано, что изменения поверхностных свойств зависят от величины потенциала и полярности контактного электрода.

В гетерогенных системах поверхность твердых частиц играет важную роль. На границе раздела фаз реализуется большинство физико-химических процессов: адсорбция, растворение, синтез и др. [1, 2]. Свойства поверхности твердого тела во многом определяются концентрацией и полярностью активных центров, т.е. ее электрическим рельефом. В этой связи актуальной является задача управления поверхностными свойствами и разработка способов их оценки.

В данной работе приведены результаты исследований поверхностных свойств кварцевых дисперсий, поляризованных во внешнем высоковольтном электростатическом поле. Природный кварцевый песок (98% SiO_2) размалывали до удельной поверхности $300 \pm 10 \text{ м}^2/\text{г}$ в условиях нормальной влажности. Затем его высушивали при $105 - 110^\circ\text{C}$ и охлаждали в закрытом сосуде. Поляризацию порошка осуществляли в электростатическом поле при контакте с электродом заданной полярности. Второй электрод через высокоомную изоляцию

располагали с противоположной стороны слоя кварцевой дисперсии высотой 1 см и заземляли. Величину потенциала контактного электрода изменяли в пределах 4 - 12 кВ, исключая электрический пробой. Время выдержки порошка в электрическом поле было принято 2 мин.

Оценку поверхностных свойств дисперсий осуществляли по трем независимым характеристикам: диэлектрической проницаемости дисперсной системы, изменению pH суспензии (суспензионный эффект) и величине адсорбции индикаторов Гаммета с различным pK_a . Статистический анализ результатов параллельных испытаний дал следующие показатели ошибки измерений: диэлектрическая проницаемость ± 0.56 ; pH суспензии ± 0.04 ; величина адсорбции $\pm 3.4\%$.

Диэлектрическую проницаемость определяли в специальной ячейке с помощью измерителя добротности ВМ 560 при частоте тока 10.5 МГц. Последняя позволяет устранить низкочастотную дисперсию диэлектрической проницаемости [3]. Исследована зависимость диэлектрической проницаемости от параметров поляризации при различных объемных концентрациях дисперсии в жидкой фазе (V_2): высушенный кварцевый порошок ($V_2 = 1$) и порошок, увлажненный раствором KCl с концентрацией 10^{-3} моль/л ($V_2 = 0.8$ и $V_2 = 0.485$). В первом случае дисперсия является системой "Т-Г", во втором – "Т-Ж-Г", а в третьем – "Т-Ж" [3].

Согласно полученным данным (рис. 1), изменение диэлектрической проницаемости зависит от величины электрического потенциала и от состава дисперсной системы. При высокой объемной концентрации твердой фазы на нижнем пределе электрического потенциала (4 кВ) система проявляет повышение диэлектрической проницаемости, а при потенциалах более 6 кВ – снижение данного показателя. Причем эта тенденция более четко выражена для системы с высоким содержа-

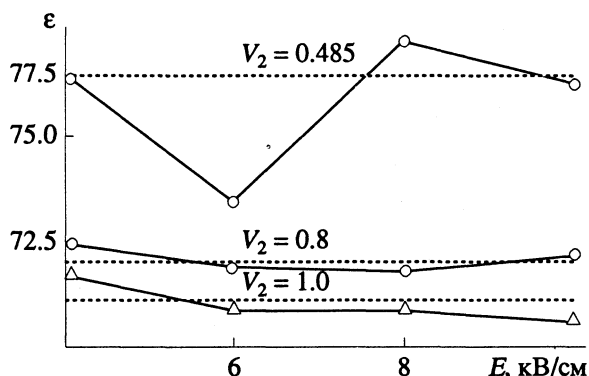


Рис. 1. Зависимости диэлектрической проницаемости (ϵ) дисперсии кварцевого порошка при различной объемной концентрации в растворе KCl (V_2) от напряженности электрического поля (E).

нием воздушной фазы ($V_2 = 1$). Увеличение диэлектрической проницаемости связано с повышением концентрации и подвижности носителей зарядов в системе с поверхностной проводимостью. В данном случае, по-видимому, происходит ионизация адсорбированных на частицах SiO_2 молекул воды и воздуха.

По мере повышения электрического потенциала ионизированные комплексы преодолевают энергетический барьер и взаимодействуют с активными поверхностными центрами, переводя их в новое состояние. Поляризация дисперсной системы с $V_2 = 0.485$, которая отличается наличием толстых оболочек проводящей жидкой среды вокруг частиц диэлектрика, вызывает в области 6 кВ уменьшение ее диэлектрической проницаемости. Это может быть результатом структурирования ионизированной жидкой фазы возбужденными поверхностными активными центрами. Установлено также, что поляризация контактирующего с кварцем электрода существенного влияния на характер изменения диэлектрической проницаемости не оказывает.

Влияние этого фактора обнаружено с помощью рН-метрии суспензии кварцевого порошка в растворе KCl принятой в экспериментах концентрации. В опытах фиксировали изменение рН (ΔpH) рабочего раствора через 10 с после добавления порошка в соотношении 100 : 1. Для исходного кварца ΔpH составило -0.23 , что связано с преобладанием кислотных свойств поверхности вещества. После его поляризации положительным или отрицательным внешним потенциалом 4 кВ изменение водородного показателя составило -0.20 и -0.25 соответственно (рис. 2). По мере увеличения значения потенциала электрода происходит уменьшение ΔpH при отрицательной и увеличение ΔpH при положительной поляризации. При этом в области 5.5 - 6.0 кВ значение ΔpH одинаково для обоих знаков электрического потенциала и для исходного кварца. Из эксперимента следует, что при контакте кварца с отрицательным потенциалом снижаются кислотные свойства поверхности его частиц, а с положительным – повышаются. Таким образом, можно заключить, что в первом случае возбуждаются основные активные поверхностные центры, а во втором – кислотные.

Дифференцированную оценку концентрации кислотных и основных активных центров позволяет провести индикаторный метод [5]. На спектрах адсорбции красителей поверхностью кремнезема наблюдаются четыре участка pK_a , отвечающие кислотным ($\equiv\text{Si}-\text{OH}\dots\text{H}-\text{OH}$), умереннокислым ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$), слабокислым ($\equiv\text{Si}(\text{OH})_2$) и щелочным ($-\text{Si}\equiv(\text{OH})_3$) центрам [5]. Исходный кварцевый порошок обладает максимальной

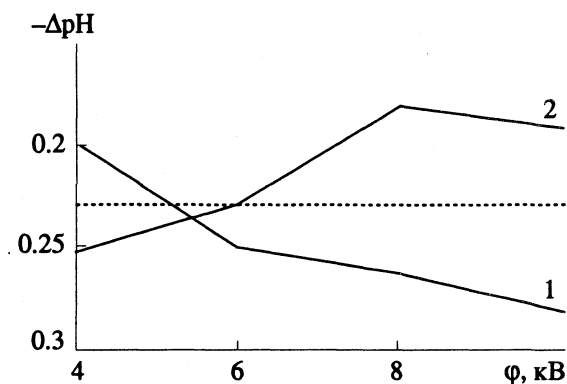


Рис. 2. Зависимости изменения водородного показателя (рН) суспензии (1 : 100) кварцевого порошка в растворе KCl от величины положительного (1) и отрицательного (2) потенциала (φ) поляризации.

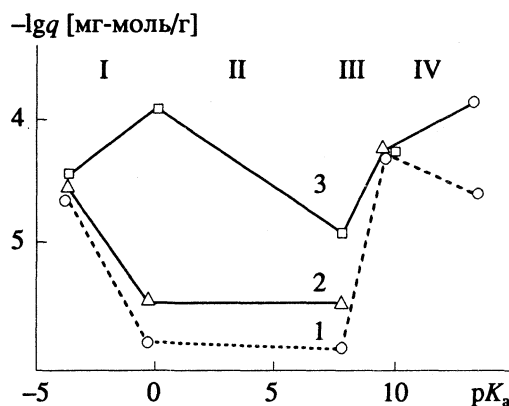


Рис. 3. Адсорбция (q) кислотно-основных индикаторов (pK_a) кварцем: исходным (1), поляризованным при потенциале -8 кВ (2) и -12 кВ (3).

адсорбционной способностью на I и IV участках ($\text{pK}_a = -4.4$ и $+8.8$) и минимальной – на II и III ($\text{pK}_a = -0.29$ и $+7.3$) (рис. 3).

Поляризация кварцевых частиц при контакте с отрицательным потенциалом -8 кВ примерно в два раза повышает минимальный уровень адсорбции индикаторов. Увеличение значения электрического потенциала до -12 кВ вызывает повышение активности этих центров уже на 1 - 2 порядка.

Адсорбционная способность поверхности на I и IV участках под действием электрической поляризации изменяется в меньшей мере (10 - 30%). При $\text{pK}_a = -4.4$ максимальная адсорбция индикатора получена после обработки электрическим потенциалом $+6$ кВ (повышение на 21%), а при $\text{pK}_a = +8.8$ – потенциалом $+8$ кВ (повышение на 24%). Полученные данные позволяют считать, что электрическое поле активирует умеренно- и слабокислые центры на поверхности кремнезема, ко-

торые проявляют флуктуации длин связей Si—O под влиянием внешних воздействий [5].

На основании приведенных экспериментальных данных можно сделать следующие выводы. 1) Поляризация кварцевых дисперсий во внешнем электрическом поле возбуждает активные поверхностные центры и изменяет их адсорбционную способность. 2) Изменяя полярность и величину потенциала контактного электрода, можно регулировать кислотно-основные свойства поверхности твердой фазы. 3) Структурирующая способность поверхности частиц зависит от состава дисперсной системы и параметров электрического поля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Киселев В.Ф.* Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках. М.: Наука, 1970. 399 с.
2. *Моррисон С.* Химическая физика поверхности твердого тела. М.: Мир, 1980. 488 с.
3. *Челидзе Т.Л., Дерезянко А.И., Куриленко О.Д.* Электрическая спектроскопия гетерогенных систем. Киев: Наук. думка, 1977. 231 с.
4. *Нечипоренко А.П., Кудряшов А.И.* // Журн. прикл. химии. 1987. № 9. С. 1957.
5. *Нечипоренко А.П., Шевченко Г.К.* // Журн. общ. химии. 1985. Т. 55. № 2. С. 244.

УДК 541.11

РАСЧЕТ ЭНТРОПИИ КИСЛОРОДА, РАСТВОРЕННОГО В ВАНАДИИ

© 1993 г. Р. Ф. Балабаева*, И. А. Васильева**

* Ярославский государственный университет, Физический факультет

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

Поступила в редакцию 29.06.92 г.

Определены электронный, колебательный и конфигурационный вклады в энтропию кислорода в твердых растворах $V_{1-x}O_x$ при 1300 К. Найдено, что конфигурационный вклад зависит от состава раствора. Проведено сравнение полученных величин S_O со значениями, рассчитанными на основе экспериментальных данных.

Впервые было предложено представлять энтропию растворенного в металле элемента (водорода) в виде суммы трех вкладов – электронного, колебательного и конфигурационного в работе [1]. Позже этот метод был распространен и на другие элементы. В [2] рассчитана энтропия кислорода, растворенного в ванадии S_O , без учета зависимости конфигурационного вклада от состава твердого раствора и эффекта блокировки атомов кислорода.

В данной работе определены значения S_O для твердых растворов $V_{1-x}O_x$ в зависимости от состава раствора. Электронный и колебательный вклады в энтропию кислорода рассчитывались подобно тому, как это сделано в [2]. Для переходных металлов без учета температурной зависимости электронного вклада в теплоемкость принимают, что электронный вклад в энтропию будет равен [3, 4]:

$$S_{эл} = 0.5(\partial \gamma_{эл}/\partial x)T, \quad (1)$$

где $\gamma_{эл}(x)$ есть зависимость от концентрации кислорода электронного вклада в теплоемкость. Поскольку в литературе отсутствует информация о зависимости $\gamma_{эл}(x)$ для $V_{1-x}O_x$, количественная близость физико-химических свойств твердых растворов кислорода в ванадии и ниобии позволила нам использовать для расчета $S_{эл}$ зависимости $\gamma_{эл}(x)$ для твердых растворов $Nb_{1-x}O_x$ [5]. В [5] получено, что при температуре ~4 К производная $\partial \gamma_{эл}/\partial x = -50$ м Дж/К² моль². Используя формулу (1), получаем, что при $T = 1300$ К электронный вклад в энтропию $S_{эл} = -32.5$ Дж/моль К.

Колебательный вклад в энтропию можно разделить на две части: $S_{кол}(V)$ и $S_{кол}(O)$ [6]. Вклад величины $S_{кол}(O)$, возникающий из-за колебаний атомов кислорода, можно рассчитать в хорошем приближении по модели Эйнштейна: атомы кислорода находятся на изолированных местах и слабо взаимодействуют друг с другом. Тогда для

анизотропного трехмерного гармонического осциллятора [7]

$$S_{кол}(O) = R \sum_{i=1}^3 \{ Y_i \exp(-Y_i) (1 - \exp(-Y_i))^{-1} - \ln(1 - \exp(-Y_i)) \}, \quad (2)$$

где $Y_i = h\nu_i/kT$, $h\nu_i$ – энергия колебательного уровня. По данным работы [8], энергии колебательных уровней кислорода, растворенного в ванадии, составляют $h\nu_1 = h\nu_2 = 78$ мэВ и $h\nu_3 = 60$ мэВ. Вклад $S_{кол}(O)$, рассчитанный по формуле (2), при 1300 К равен 36.7 Дж/(моль К). Вклад $S_{кол}(V)$ возникает из-за модификации колебательного спектра атома металла при внедрении в него кислорода. Автор [9] предложил рассчитывать этот вклад, рассматривая только эффект расширения решетки

$$S_{кол}(V) = \alpha \bar{V}_O / \beta, \quad (3)$$

где α – коэффициент термического расширения, β – изотермическая сжимаемость, $\bar{V}_O$ – парциальный мольный объем кислорода, растворенного в металле. Для разбавленных растворов значение $\bar{V}_O = 4.0 \times 10^{-6}$ м³/моль [2], а параметры α и β взяты из справочника [10]. Используя формулу (3), получим $S_{кол}(V) = 15.0$ Дж/моль К. Тогда колебательный вклад в энтропию будет равен

$$S_{кол} = S_{кол}(O) + S_{кол}(V) = 51.7 \text{ Дж/(моль К)}.$$

Конфигурационный вклад в энтропию рассчитываем двумя способами. В первом случае предполагаем, что все октаэдрические пустоты кристаллической решетки ванадия доступны для внедрения атомов кислорода. В этом случае $S_{конф}^1$ можно рассчитать по формуле, предложенной в [11]

$$S_{конф}^1 = -R \ln \frac{x_O}{r - (r+1)x_O}, \quad (4)$$

где x_O – атомная доля кислорода, r – число мест внедрения в кристаллической решетке ванадия ($r = 3$). В табл. 1 представлены полученные значе-

Таблица 1. Значения $S_{\text{конф}}^1$, $S_{\text{конф}}^2$, $S_{\text{O теор}}$ и $S_{\text{O эксп}}$ в Дж/моль К при 1300 К

x_{O}	$S_{\text{конф}}^1$	$S_{\text{конф}}^2$	$S_{\text{O теор}}^1$	$S_{\text{O теор}}^2$	$S_{\text{O эксп}} \pm \delta$
0.007	50.3	50.1	69.5	69.3	69.3 ± 3.0
0.013	45.1	44.3	64.3	63.5	64.0 ± 3.3
0.024	39.9	38.4	59.1	57.6	52.0 ± 3.5
0.034	36.9	34.7	56.1	53.9	48.9 ± 2.5
0.040	35.4	32.7	54.6	51.9	49.4 ± 2.4
0.056	32.5	28.3	51.7	47.5	50.6 ± 2.3
0.078	29.4	22.6	48.6	41.8	48.1 ± 2.4

ния $S_{\text{конф}}^1$. Во втором случае полагаем, что растворенный атом кислорода, находящийся в октаэдрической пустоте, блокирует места внедрения вплоть до третьего окружения. В этом случае согласно [11]

$$S_{\text{конф}}^2 = -R \ln \frac{\theta}{1 - \bar{z}(\theta) \theta}, \quad (5)$$

где $\theta = x_{\text{O}}/rx_{\text{V}}$; x_{V} – атомная доля ванадия; $\bar{z}(\theta)$ – среднее число блокированных мест, равное отношению числа блокированных мест к числу растворенных атомов. Значение $\bar{z}(\theta)$ можно определить, рассматривая некоторую предельную структуру (в нашем случае V_4O). На каждый атом кислорода в V_4O приходится 12 пустот. Примем также, что при малых x_{O} каждый атом кислорода блокирует места внедрения вплоть до третьего окружения, т.е. на каждый атом приходится 21 пустота. Полагая, что в интервале $\theta = 0 - 1/r$ величина $\bar{z}$ линейно зависит от θ , имеем $\bar{z}(\theta) = 21 - 27\theta$. Рассчитанные значения $S_{\text{конф}}^2$ приведены в табл. 1. Там же представлены значения S_{O} , рассчитанные как сумма электронного, колебательного и конфигурационного вкладов ($S_{\text{O теор}}$) и вычис-

ленные на основе экспериментальных значений ($S_{\text{O эксп}}$), приведенных в [2].

Сравнение теоретически рассчитанных значений с экспериментальными показывает вполне удовлетворительное их соответствие. Некоторое расхождение может быть связано с оценочной величиной $S_{\text{эл}}$. Предложенный метод расчета может быть использован для определения энтропии растворенного в металле элемента в разбавленных твердых растворах, особенно в тех случаях, когда экспериментальное определение затруднено.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. O'Keefe M.O., Steward S.A. // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1972. В. 76. N. 12. S. 1278.
2. Оценко А.П. Термодинамические свойства кислорода в сплавах ванадия: Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1985.
3. Oates W.A., Flanagan T.B. // *Solid St. Com.* 1971. V. 9. N. 21. P. 1841.
4. Müller A.P., Brockhouse B.N. // *Can. J. Phys.* 1971. V. 49. N. 6. P. 704.
5. Koch C.C., Scarbrough J.O., Kroeger D.M. // *Phys. Rev.* 1974. V. 9. N. 3. P. 888.
6. Boureau G., Kleppa O.J., Dantzer P. // *J. Chem. Phys.* 1976. V. 64. N. 12. P. 5247.
7. Куммель Ч. Элементарная статистическая физика. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
8. Сумин В.В., Данилкин С.А., Морозов С.И. // *Физика твердого тела.* 1978. Т. 20. № 6. С. 1731.
9. Wagner C. // *Acta Metal.* 1971. V. 19. N. 8. P. 843.
10. *Metals reference book* / Ed. by Smithelis C.J. 5 ed. London; Boston: Butterworth, 1976.
11. Oates W.A., Lambert J.A., Gallagher P.T. // *Trans. of the Met. Soc. of Aime.* 1969. V. 245. N. 47. P. 47.

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 532.6

ТОЧЕЧНЫЕ ДЕФЕКТЫ И ИСПАРИЕНИЕ МОНОАТОМНОЙ ПЛЕНКИ

© 1993 г. М. М. Казымов, С. И. Машаров, А. А. Мехрабов

Уральский политехнический институт, Екатеринбург

Поступила в редакцию 12.08.92 г.

Рассчитана равновесная концентрация точечных дефектов (вакансий и адатомов) в моноатомной пленке, установлена их зависимость от толщины пленки. Сформулировано условие устойчивости пленки по отношению к образованию точечных дефектов. Показано, что по зависимости логарифма давления насыщающих паров над пленкой от обратной температуры можно оценить параметр межатомной связи в граничном слое пленка–вакуум.

Как известно, плотность насыщающих паров над кристаллами определяется величиной сил межатомных взаимодействий. Поэтому наличие в кристалле точечных дефектов типа вакансий или межузловых атомов, меняющее величину среднего взаимодействия, приводит к изменению давления паров [1 - 3]. Другой эффект связан с отличием констант межатомных связей в объеме и на поверхности. Для массивных образцов его роль пренебрежимо мала, однако в пленках, где энергии границы раздела с вакуумом и внутренней областью сравнимы, он становится существенным. Поскольку многие свойства твердых тел, например концентрация поверхностных вакансий [4], определяются именно взаимодействиями на границе кристалл–вакуум, весьма желательно иметь метод их непосредственного экспериментального определения. Как показано в данной работе, это может быть достигнуто исследованием плотности насыщающих паров над пленкой.

Рассмотрим моноатомную пленку, содержащую n атомных слоев, находящуюся в равновесии с собственным паром. Принимая наиболее простую модель, будем считать границы пленка–вакуум и пленка–подложка состоящими из одной атомной плоскости; межатомные взаимодействия учтем только между ближайшими соседями. Свободная энергия рассматриваемой системы равна

$$F = E - kT \ln W + f_0 N_r, \quad (1)$$

где E – энергия пленки; W – термодинамическая вероятность состояния пленки с концентрацией вакансий в средней части c_v , концентрациями вакансий на границах ее с вакуумом и подложкой $c_v^{(1)}$ и $c_v^{(n)}$ и с числом адатомов N_1^* ; f_0 – свободная энергия, приходящаяся на одну частицу газа; N_r – число атомов в газовой фазе; k – кон-

станта Больцмана; T – абсолютная температура. Вычисления дают

$$E = -\frac{z_s}{2} v' \frac{N_1^{*2}}{\gamma_s} - z_1 v' \frac{N_1^* N_1}{\gamma} (n-2) - \\ - \frac{z_s}{2} v' \frac{N_1^2}{\gamma} (n-2) - z_1 v' \frac{N_1 N}{\gamma} - \frac{z}{2} v' \frac{N^2}{\gamma} + \\ + z_1 v' \frac{N^2}{(n-2)\gamma} - z_1 v' \frac{N N_n}{\gamma} - \frac{z_s}{2} v' \frac{N_n^2}{\gamma_s} - v_* N_n, \quad (2)$$

$$W = \frac{\gamma_s! (\gamma_s!)^3}{N_1^*! (\gamma_s - N_1^*)! N_1! (\gamma_s - N_1)!} \times \\ \times \frac{1}{N! (\gamma - N)! N_n! (\gamma_s - N_n)!}. \quad (3)$$

Здесь v, v' – взятые с обратным знаком энергии взаимодействия атомов в средней части пленки и на ее границах; v_* – аналогично определенная энергия связи граничного атома с подложкой; N_1 и N_2 – числа атомов в граничных плоскостях; N – число атомов в средней части пленки; γ_s и γ – числа узлов на границе и в средней части; z_s – координационное число для граничной плоскости; z_1 – число ближайших соседей атома в соседней плоскости; $z = z_s + 2z_1$. Считая газ над пленкой одноатомным, для f_0 можем записать [5]

$$f_0 = -kT \ln \left[\frac{e}{p} \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} (kT)^{5/2} \right], \quad (4)$$

где m – масса атома, p – давление газа.

Удобно в качестве термодинамических переменных выбрать величины N_1^*, N_1, N_n, N_r и величину n_v – число вакансий в средней области плен-

ки. Они связаны с входящими в (2) величинами γ , где γ_s , N и n очевидными соотношениями

$$\gamma = N + n_v, \quad N = N_0 - N_1^* - N_1 - N_n - N_r, \\ \gamma_s = \gamma/(n-2), \quad (5)$$

N_0 — полное число атомов в системе пленка-газ.

Равновесные значения концентраций вакансий c_v , $c_v^{(1)}$, $c_v^{(n)}$ и адатомов c_1^* выражаются через n_v , N_1 , N_n и N_1^* :

$$c_v = \frac{n_v}{\gamma}, \quad c_v^{(1)} = 1 - \frac{N_1}{\gamma_s}, \quad c_v^{(n)} = 1 - \frac{N_n}{\gamma_s}, \\ c_1^* = \frac{N_1^*}{\gamma_s}. \quad (6)$$

Уравнения для них получаются из условий экстремальности свободной энергии F по переменным n_v , N_1 , N_n и N_1^* . При этом следует учесть зависимость n от c_v ; легко показать, что $\partial n / \partial n_v = (n-2)/3\gamma$. С учетом (5) и (6) и малости c_v , $c_v^{(1)}$, $c_v^{(n)}$ и c_1^* они могут быть представлены в виде

$$\ln c_v + \frac{2}{3(n-2)} (\ln c_v^{(1)} + \ln c_v^{(n)}) = -\frac{z_v}{2kT} - \\ - \frac{2}{kT(n-2)} \left\{ \left(\frac{z_s}{3} + z_1 \right) v' - \frac{2}{3} z_1 v \right\}, \\ \left(1 + \frac{1}{n-2} \right) \ln c_v^{(1)} + \frac{1}{n-2} \ln c_v^{(n)} = \frac{1}{kT} \left\{ \frac{z_v}{2} - \right. \\ \left. - (z_s + z_1) v' \right\} - \frac{1}{kT(n-2)} (z_s v' + z_1 v), \quad (7) \\ \frac{1}{n-2} \ln c_v^{(1)} + \left(1 + \frac{1}{n-2} \right) \ln c_v^{(n)} = \frac{1}{kT} \left\{ \frac{z_v}{2} - \right. \\ \left. - (z_s + z_1) v' - v_* \right\} - \frac{1}{kT(n-2)} (z_s v' + z_1 v), \\ \ln c_1^* - \frac{1}{n-2} (\ln c_v^{(1)} + \ln c_v^{(n)}) = \frac{z_v - 2z_1 v'}{2kT} + \\ + \frac{1}{kT(n-2)} (z_s v' - z_1 v).$$

Из второго и третьего уравнений системы (7) получаем

$$c_v^{(1)} = \exp(\epsilon_1) \exp \left[-\frac{2\epsilon_1 + \epsilon_2 - \alpha}{n} \right], \\ c_v^{(n)} = \exp(\epsilon_1 - \alpha) \exp \left[-\frac{2\epsilon_1 + \epsilon_2 - \alpha}{n} \right], \quad (8)$$

$$\epsilon_1 = \frac{z_v - 2(z_s + z_1) v'}{2kT}, \quad \epsilon_2 = \frac{z_s v' + z_1 v}{kT}, \quad (9)$$

$$\alpha = \frac{v_*}{kT}.$$

Зависимость концентраций вакансий на границах пленки с вакуумом и с подложкой от ее толщины определяется вторым множителем в формулах (8) для $c_v^{(1)}$ и $c_v^{(n)}$. Для массивного образца ($n \rightarrow \infty$) результаты для поверхностной концентрации вакансий совпадают с полученными ранее в [4].

Для концентрации вакансий в средней части пленки из первого уравнения системы (7) с учетом (8) получаем

$$c_v = \exp(-u/kT), \quad (10)$$

где u — зависящая от толщины энергия образования вакансий

$$u = \frac{z_v}{2} + \frac{w_1}{n-2} + \frac{w_2}{n(n-2)}, \quad (11)$$

$$w_1 = -\frac{2}{3} [z_v - 2(z_s + z_1) v' - v_*], \quad (12)$$

$$w_2 = \frac{4}{3} [z_v - (z_s + z_1) v' - v_*].$$

При $n \rightarrow \infty$ формула (10) дает известный результат для концентрации вакансий в массивном образце с энергией образования $u_0 = z_v/2$.

Согласно (11), в зависимости от соотношения величин w_1 и w_2 возможны следующие изменения концентрации c_v с толщиной пленки l . Если w_1 и w_2 имеют одинаковые знаки, c_v как функция l меняется монотонно; при этом в случае $w_1 > 0$, $w_2 > 0$ концентрация вакансий в пленке меньше, чем в массивном образце (при данной температуре), а при $w_1 < 0$, $w_2 < 0$ — больше. При различных знаках w_1 и w_2 изменение c_v с l носит немонотонный характер, проходя через минимум при $w_1 < 0$, $w_2 > 0$ и через максимум при $w_1 > 0$, $w_2 < 0$. Что касается концентраций поверхностных вакансий $c_v^{(1)}$ и $c_v^{(n)}$, то их изменение с l происходит монотонно.

Необходимым условием устойчивости пленки является положительность энергий v , v' и v_* . Достаточные условия устойчивости по отношению к образованию вакансий на граничных плоскостях и в средней части пленки могут быть записаны следующим образом:

$$u > 0, \quad \epsilon_1 - (2\epsilon_1 + \epsilon_2 - \alpha)/n < 0. \quad (13)$$

Так как $v > 0$, при достаточно больших n , т.е. для достаточной толщины пленки, первое из условий (13) выполняется; второе условие при этом

сводится к условию устойчивости соответствующей грани массивного кристалла [4]. Однако при малых n хотя бы одно из условий (12) может нарушиться. В этом случае тонкая пленка будет разрушаться, хотя пленка достаточной толщины будет устойчива. Возможна и обратная ситуация: пленка будет устойчивой, хотя грань соответствующей ориентации в массивном образце неустойчива.

Для концентрации адатомов из (7) получаем

$$c_1^* = (c_v^{(1)} c_v^{(n)})^{1/(n-2)} \exp \left\{ \frac{z_v - 2z_1 v'}{kT} \right\} \times \exp \left\{ \frac{z_s v' - z_1 v}{kT(n-2)} \right\}. \quad (14)$$

Давление насыщенного пара над пленкой определяется из уравнения

$$\partial F / \partial N_r = 0. \quad (15)$$

В общем случае из (15) можно получить давление пара как функцию концентраций вакансий c_v , $c_v^{(1)}$ и $c_v^{(n)}$ и толщины пленки, которая в предельном случае массивного образца дает результат, ранее полученный в работе [1] и заключающийся в линейной зависимости $\ln p$ от c_v , что связано с вакансионным вкладом в энтропийную часть свободной энергии. Для пленок наиболее существенный вклад дают члены, обусловленные поверхностными вакансиями. В пренебрежении фононным вкладом в энергию F для $\ln p$ получаем

$$\ln p = A - \frac{z_v}{2kT} - \frac{1}{n-2} \left\{ \frac{4z_1 v}{kT} - \ln (c_v^{(1)} c_v^{(n)}) \right\}, \quad (16)$$

где A – слабозависящая функция температуры

$$A = \ln \left[\left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} (kT)^{5/2} \right]. \quad (17)$$

Для массивного образца ($n \rightarrow \infty$) получаем из (15) известное уравнение [3]

$$\ln p_{\text{масс}} = A - z_v / 2kT, \quad (18)$$

позволяющее по наклону зависимости $\ln p$ определить параметр межатомной связи в кристалле v .

Для свободной пленки ($v_* = 0$) вместо (16) имеем

$$\ln p = A - \frac{z_v}{2kT} - \frac{1}{kT(n-2)} \{ (z + 3z_1) v - 2(z_s + z_1) v' - \frac{1}{n} (z_v + 2z_1 (v - v')) \}. \quad (19)$$

Таким образом, зная толщину пленки (n) и ее ориентацию (z_s и z_1), по измерению угла наклона $\ln p$ можно определить величину параметра межатомной связи на поверхности v' . Насколько нам известно, других прямых способов экспериментального определения параметра v' не предложено.

Заметим, что при учете фононной части свободной энергии значение константы A получается различным для пленки и массивного образца. Для нахождения параметра v' это не имеет значения, поскольку данная величина определяется через производную $d(\ln p)/d(1/T)$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Solter S. // Trans. Faraday Soc. 1963. V. 59. N. 483. P. 657.
2. Bogolubov N.A., Masharov S.I., Khandros V.A. // Phys. Stat. Solid. 1974. V. 26a. N. 2. P. 417.
3. Боголюбов Н.А., Машаров С.И. Испарение атомно- и магнитоупорядоченных кристаллов с дефектами. Новосибирск: Наука, 1989. 210 с.
4. Машаров С.И., Рыбалко А.Ф., Тимофеев Н.И. // М., 1986. 50 с. – Деп. в ВИНТИ № 413 - В86.
5. Кубо Р. Статистическая механика. М.: Мир, 1967. 452 с.

УДК 661.183.12

**ГИДРАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КАТИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН,
НАСЫЩЕННЫХ АМИНОКИСЛОТАМИ**

© 1993 г. В. Ф. Селеменев, В. А. Шапошник, Т. В. Елисеева, Д. Л. Котова

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 31.08.92 г.

Методами ИК-спектроскопии и термического анализа изучены гидратационные характеристики мембраны МК-40 в H^+ -форме и в формах катионов аминокислот – глицина, валина и фенилаланина. Установлено, что структурирующее действие аминокислот на воду имеет сложный характер, зависящий от природы бокового радикала. Показано, что сорбция глицина, занимающего особое место среди аминокислот по типу бокового радикала, приводит к резкому уменьшению содержания воды в мембране по сравнению со всеми исследованными формами.

Содержание и состояние воды в ионообменных мембранах оказывает значительное влияние на их физико-химические свойства, транспортные характеристики. Данные по детальному исследованию гидратации ионообменных мембран в аминокислотных формах в литературе отсутствуют, в то время как мембранные методы находят широкое применение для очистки и разделения аминокислот. Целью настоящей работы является изучение гидратационных характеристик мембраны МК-40 в H^+ -форме и в формах катионов глицина (G^+), валина (V^+) и фенилаланина (F^+) методами ИК-спектроскопии и термического анализа.

Подготовку мембран к исследованию проводили по стандартной методике [1], затем мембрану переводили в требуемую ионную форму. Образцы для анализа методом ИК-спектроскопии готовили в виде таблеток с KBr. Предварительно воздушно-сухую мембрану растирали в агатовой ступке до мелкодисперсного состояния и высушивали до постоянной массы в термостате при $50^\circ C$. Содержание исследуемого вещества в таблетке составляло 1% [2].

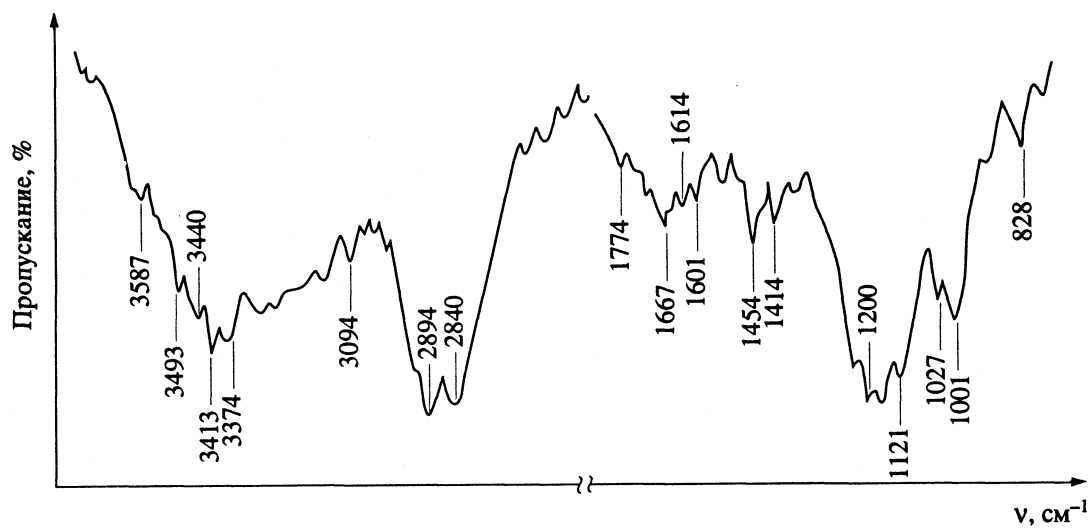
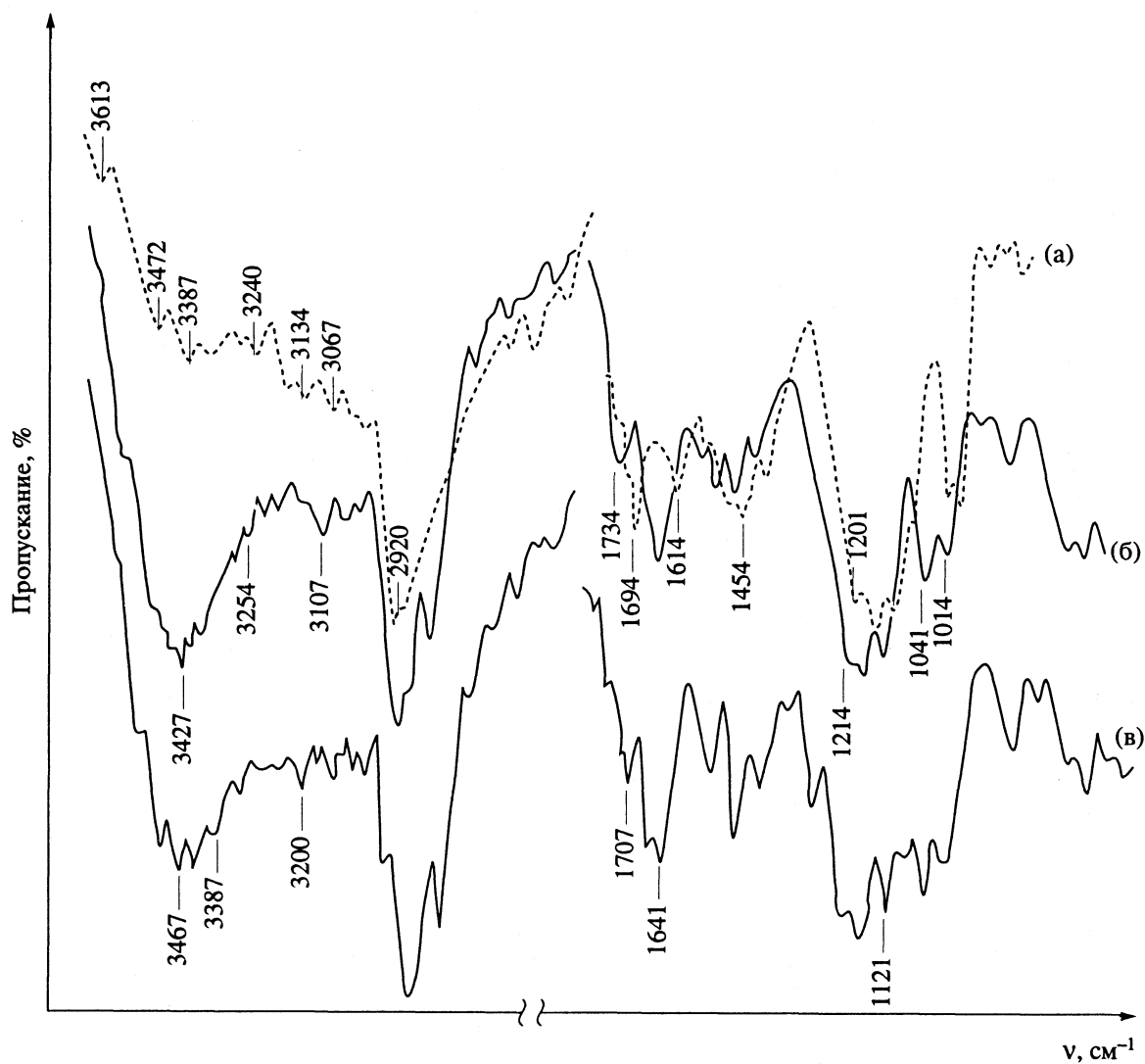
Спектры снимали на приборе "Specord 75IR". Область работы – $400 - 4000\text{ см}^{-1}$. Изучение процесса дегидратации мембран методом термического анализа проводили на дериватографе системы "Паулик, Паулик, Эрдеи", позволяющем для одной и той же навески образца одновременно регистрировать интегральную и дифференциальную кривые изменения массы, и дифференциальную термическую кривую совместно с кривой изменения температуры.

По кривой изменения массы определяли количество воды в мембране. Для нахождения теплового эффекта процесса дегидратации определяли площади эффектов на дифференциальной термической кривой [3]. В качестве стандарта использовали сополимер стирола с дивинилбензолом,

предполагая, что тепловой эффект удаления воды из насыщенного водой сополимера при нагревании равен тепловому эффекту превращения жидкой воды в газообразное состояние (43.97 кДж/моль). Влияние разности температурных эффектов исследуемого и стандартного вещества учитывали, пользуясь пересчетным коэффициентом α : $\alpha = 1 + 0.0058\Delta t$. Погрешность метода дифференциального термического анализа в определении энтальпии дегидратации не превышала 7%.

Мембрана МК-40 является гетерогенной мембраной, изготовленной из композиции сульфокислотного катионита с полиэтиленом, поэтому, как видно из рис. 1, в ИК-спектре мембраны доминирующие пики в области $2894, 2840, 1454\text{ см}^{-1}$ характеризуют асимметричные и симметричные колебания CH_2 -групп. Наличие ненабухающего наполнителя создает стерические препятствия для существования крупных гидратных структур с ассоциированными водородными связями. Мембрана не имеет непрерывного поглощения в области $3700 - 2900\text{ см}^{-1}$, спектр характеризуется наличием тонкой структуры воды [4 - 6]. Максимум при 3587 см^{-1} относят к колебаниям молекул воды, имеющих одну свободную гидроксильную группу, а другую H -связь с сульфогруппой. Максимум 3493 см^{-1} может быть отнесен к асимметричным колебаниям димера воды [5]. Валентные колебания воды, связанной четырьмя водородными связями с протонами, проявляются при $3440 - 3400\text{ см}^{-1}$. Эти связи могут быть в межгелевом пространстве мембраны. Можно полагать, что такая структура воды в ИК-спектре является признаком неоднородности в гетерогенной мембране.

При сорбции катионов аминокислот основные изменения по сравнению с H^+ -формой наблюдаются в области $1750 - 1690\text{ см}^{-1}$ [2]. ИК-спектр мембраны в форме G^+ показан на рис. 2 (спектр (а)).


 Рис. 1. ИК-спектр мембраны МК-40 в H^+ -форме.

 Рис. 2. ИК-спектры мембраны МК-40 в аминокислотных формах: G^+ -форма (а), F^+ -форма (б) и V^+ -форма (в).

Карбоксильные группы в катионах аминокислот не ионизированы, глицин находится в форме $\text{NH}_3^+ - \text{CH}_2 - \text{COOH}$, поэтому в спектре проявляются валентные колебания групп $\text{C}=\text{O}$ в COOH ($\nu = 1694 \text{ см}^{-1}$). Колебания аминогрупп сорбированных катионов зафиксированы в области 1614 см^{-1} (асимметричные деформационные NH_3^+ -группы) и 1546 см^{-1} (симметричные деформационные). Насыщение мембраны катионами глицина должно приводить к вырождению асимметричных колебаний сульфогрупп мембраны и к расщеплению максимума в области 1200 см^{-1} . Однако катионы глицина в рассматриваемой области имеют пики поглощения при 1241, 1134, 1107 см^{-1} , характерные колебаниям функциональных групп аминокислоты. В результате отмечается общее уширение контура полосы на участке $1201 - 1107 \text{ см}^{-1}$.

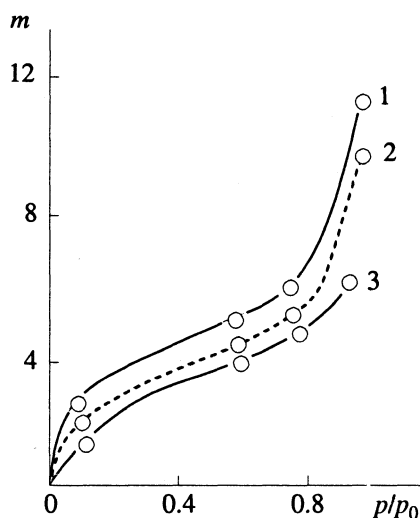


Рис. 3. Изотермы сорбции воды ионообменниками при 298 К: 1 – мембрана МК-40 в H^+ -форме; 2 – мембрана МК-40 в G^+ -форме; 3 – катионит КУ-2-8 (m – количество сорбированной воды, моль/экв.).

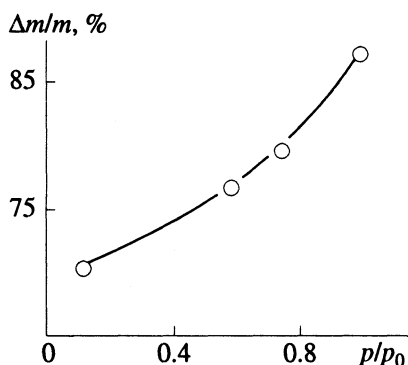


Рис. 4. Зависимость относительной скорости выделения воды ($(\Delta m/m), \%$) для мембраны в H^+ -форме при 353 К от относительного давления водяного пара (p/p_0).

Сравнение относительной интенсивности к 2920 см^{-1} (колебания метиленовых групп) максимумов, характерных для ассоциатов воды разной степени связанности, показало, что их содержание для глициновой формы меньше. Кроме общего уменьшения содержания воды в глициновой форме, происходит также ее перераспределение по энергии связи. В спектре мембраны в H^+ -форме четко проявляется максимум 3413 см^{-1} , характерный ассоциатам $\text{H}_2\text{O} \dots \text{H}_2\text{O}$ [4], в G^+ -форме наблюдается сдвиг максимума 3440 к 3387 см^{-1} , характеризующий ассоциаты $\text{H}_2\text{O} \dots \text{NH}_3^+$ -группа, присутствует полоса 3174 см^{-1} (колебания $\text{COOH} \dots \text{H}_2\text{O}$). В мембране, насыщенной катионами глицина, гидратация обусловлена образованием гидратных структур вблизи функциональных групп противоионов и сорбента. В этом случае можно говорить о кооперативном воздействии ионных и полярных групп сорбента и сорбата на молекулы растворителя [7].

Полученные закономерности нашли подтверждение в экспериментах по гидратации и дегидратации катионообменных мембран. Были получены изотермы сорбции воды мембраной МК-40 в H^+ -форме и G^+ -форме в диапазоне относительного давления водяного пара (p/p_0) от 0.11 до 0.98, представленные на рис. 3.

Как видно из рис. 3, при всех значениях p/p_0 изотерма сорбции для мембраны расположена выше изотермы сорбции гранульного катионита, на основе которого она изготовлена. Причем особенно сильное отличие наблюдается в количестве слабо связанной воды ($p/p_0 \rightarrow 1$). Вероятно, это объясняется наличием в гетерогенной мембране межгелевых промежутков (каналов и микрополостей) [8]. Из расположения изотерм сорбции воды для мембраны в H^+ -форме и форме G^+ следует, что G^+ -форма менее гидратирована во всем диапазоне изменения отношения p/p_0 . Расчет сорбционного отношения воды для данных форм показал, что наиболее резкое изменение при сорбции глицина происходит в количестве сильно связанной воды ($p/p_0 \rightarrow 0$). Однако, как видно из изотерм сорбции, вид противоиона определяет не только количество сильносвязанной воды, но и влияет на воду, образующую последующие гидратные слои.

Относительная скорость выделения воды из мембраны при 353 К увеличивается с ростом относительного давления водяного пара (рис. 4). Следует отметить, что для G^+ -формы вода удаляется быстрее, чем для H^+ -формы. Различные значения относительной скорости выделения воды при изменении p/p_0 свидетельствуют об энергетической неравноценности молекул воды в фазе мембраны.

Были рассчитаны энтальпии дегидратации ΔH последовательно сорбированных молекул воды.

Величина ΔH убывает по мере набухания мембраны для всех исследованных форм. Меньшее значение энтальпии дегидратации в области высоких значений активности воды означает незначительный вклад в энергию взаимодействия молекул воды, обладающих меньшим сродством к активным группам сорбента и сорбата.

Структурирующее действие аминокислот на воду имеет сложный характер, зависит от природы бокового радикала. На рис. 2 приведены ИК-спектры мембраны МК-40 в форме катионов фенилаланина (спектр (б)) и валина (спектр (в)); спектры, как и в случае H^+ -формы и G^+ -формы, характеризуются наличием тонкой структуры воды. Относительная интенсивность максимумов, характерных для ассоциатов $H_2O \dots H_2O$ ($3440 - 3400 \text{ см}^{-1}$), к интенсивности полосы 2920 см^{-1} для мембраны в форме F^+ больше, чем для мембраны в формах V^+ , G^+ и в H^+ -форме. Относительная интенсивность к 2920 см^{-1} максимумов, характерных для ассоциатов $H_2O \dots SO_3^-$ (3240 см^{-1}) для F^+ -формы больше, чем для G^+ -формы, но меньше, чем для V^+ -формы.

Таким образом, по содержанию в фазе мембраны ассоциатов $H_2O \dots H_2O$, близких по структуре к объемной воде, исследованные ионные формы могут быть расположены в ряд $F^+ > V^+ > H^+ > G^+$. По содержанию ассоциатов вода-сульфогруппа ряд имеет вид: $H^+ > V^+ > F^+ > G^+$.

Глицин занимает особое место среди аминокислот по типу бокового радикала. Структурирующее действие глицина на воду приводит к уменьшению ее содержания по сравнению со всеми исследованными формами, причем более всего сорбция этой аминокислоты изменяет количество молекул сильно связанной воды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Салдадзе К.М., Пашков А.Б., Титов В.С. Ионнообменные высокомолекулярные соединения. М.: Химия, 1960. 356 с.
2. Угланская В.А., Чикин Г.А., Селеменев В.Ф., Завьялова Т.А. Инфракрасная спектроскопия ионнообменных материалов. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1989. С. 43 - 45.
3. Топор Н.Д., Огородова Л.П., Мельчакова Л.В. Термический анализ минералов и неорганических соединений. М.: Мир, 1987. 187 с.
4. Цундель Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. М.: Наука, 1972. 406 с.
5. Митчел Дж., Смит Д. Акватметрия. М.: Химия, 1980. 600 с.
6. Угланская В.А., Шапошник В.А., Рожкова М.В., Селеменев В.Ф. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 8. С. 2274.
7. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. // Коллоид. журн. 1969. Т. 31. № 3. С. 451.
8. Брык М.Т., Атаманенко Т.Д. // Химия и технология воды. 1990. Т. 12. № 5. С. 398.

УДК 539.192.541.192:546.65:546.66:546.799

РАСЧЕТ МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ ПЯТИВАЛЕНТНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ УРАНА С ОКТАЭДРИЧЕСКИМ ОКРУЖЕНИЕМ

© 1993 г. Г. В. ИONOVA

Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

Поступила в редакцию 10.08.92 г.

Рассчитана магнитная восприимчивость пятивалентных кислородных соединений урана на основании комплексного исследования электронной структуры этих соединений.

Для расчета магнитной восприимчивости необходимо знать энергетические уровни молекул и ковалентные эффекты. В случае актинидных молекул ситуация усложняется существенным вкладом спин-орбитальных эффектов в энергии молекулярных орбит. В данной работе на основе комплексного исследования электронной структуры пятивалентных кислородных соединений урана [1, 2] выполнен расчет магнитной восприимчивости таких соединений.

Магнитная восприимчивость χ_m соединений с перовскитовой структурой $M^{IV}UO_3$ была измерена при $T = 4.2 - 300$ К в работе [3]. Ее значение может быть рассчитано по формуле

$$\chi_m = \frac{N\mu_B^2 g^2}{4kT} + \chi_{\text{тн}}. \quad (1)$$

Здесь $\chi_{\text{тн}}$ – температурно-независимый вклад в магнитную восприимчивость, а g определяется как

$$g = 2x^2 - \frac{8}{\sqrt{3}}xy, \quad (2)$$

где x и y – коэффициенты, смешивающие a_{2u} и t_{2u} молекулярные орбитали в октаэдрической группе симметрии за счет спин-орбитального эффекта:

$$\Gamma_7^- = x\phi_{a_{2u}} - y\phi_{t_{2u}}, \quad (3)$$

$$\Gamma_7^* = y\phi_{a_{2u}} - x\phi_{t_{2u}}.$$

Вклад $\chi_{\text{тн}}$ в χ_m зависит от ряда параметров: энергий переходов $\Delta E(\Gamma_7^- - \Gamma_8^-, \Gamma_7^- - \Gamma_7^*, \Gamma_7^- - \Gamma_8^*)$, а также от коэффициентов x' и y' , смешивающих молекулярные орбитали t_{2u} и t_{1u} ,

$$\Gamma_8^- = x'\phi_{t_{2u}} - y'\phi_{t_{1u}}, \quad (4)$$

$$\Gamma_8^{*-} = y'\phi_{t_{2u}} - x'\phi_{t_{1u}}.$$

Значения ΔE были рассчитаны нами [1] для молекул $LiUO_3$, $NaUO_3$, KUO_3 , Li_3UO_4 и Li_7UO_6 , а затем

они были использованы для расчета коэффициентов x , y , x' и y' (табл. 1).

Вклад $\chi_{\text{тн}}$ определяется тремя членами в случае неискаженной октаэдрической симметрии ближайшего окружения (табл. 2, $\chi_{\text{тн}}$ ед. CGSE)

$$\chi_{\text{тн}} = c \left(\frac{\alpha^2}{\Delta E_{77}} + \frac{\beta^2}{\Delta E_{78}} + \frac{\gamma^2}{\Delta E_{78}^*} \right) \quad (5)$$

или

$$\chi_{\text{тн}} = c \left(\frac{\alpha^2}{\Delta E_{77}} + \frac{\beta'^2}{\Delta E_{78}} + \frac{\beta''^2}{\Delta E_{78}''} + \frac{\gamma^2}{\Delta E_{78}^*} + \frac{\gamma''^2}{\Delta E_{78}^{*-}} \right) \quad (6)$$

с учетом понижения симметрии и расщепления уровней Γ_8^- и Γ_8^* на две компоненты.

В работе [3] было показано, что при использовании трех типов возбуждений ($\Gamma_7^- \rightarrow \Gamma_7^*$; $\Gamma_7^- \rightarrow \Gamma_8^-$,

$\Gamma_7^- \rightarrow \Gamma_8^{*-}$) получается значение $\chi_{\text{тн}}$, которое составляет 60 - 70% от экспериментально наблюдаемой величины, если параметры α , β и γ определены как:

$$\begin{aligned} \alpha &= xy + \frac{2}{\sqrt{3}}(x^2 - y^2), \\ \beta &= \frac{-2\sqrt{2}}{\sqrt{3}}xx' + \frac{1}{\sqrt{2}}x'y - \sqrt{\frac{5}{2}}yy', \\ \gamma &= \frac{-2\sqrt{2}}{\sqrt{3}}xy' + \frac{1}{\sqrt{2}}yy' - \sqrt{\frac{5}{2}}yx'. \end{aligned} \quad (7)$$

В соединениях $LiUO_3$, $NaUO_3$ и KUO_3 рассчитанные в [3] значения $\chi_{\text{тн}}$ равны 260, 254, 254 (в ед. 10^{-6} CGSE) соответственно. Самый большой вклад в $\chi_{\text{тн}}$ вносит второй член в (6). Рассчитанные нами значения $\chi_{\text{тн}}$ в случае неискаженной системы также приводят к значительному отклонению от экспериментальных значений для перовскитов. В неискаженных системах энергии энергетических переходов ΔE_{78} приходится на

центры тяжести переходов $\Delta\Gamma_{78}'$, $\Delta\Gamma_{78}''$; действительно, в искаженных системах MUO_3 наблюдаются оба перехода ($\Delta\Gamma_{78}'$, $\Delta\Gamma_{78}''$).

Расщепление уровня Γ_8^* невелико и в спектре наблюдается лишь один переход, независимо от степени искажения. Примем, что $\beta = \beta' = \beta''$, тогда (6) переписывается в виде

$$\chi_{\text{тн}} = c \left[\frac{\alpha^2}{\Delta\Gamma_{77}} + \frac{2\beta}{\Delta\Gamma_{78}} + \frac{\gamma}{\Delta\Gamma_{78}^*} \right], \quad (8)$$

где $c = 1.035 \times 10^{-19}$. Рассчитанные таким образом значения $\chi_{\text{тн}}$ для LiUO_3 и NaUO_3 равны 359 и 387 (в ед. 10^{-6} СГСЕ) соответственно, т.е. наблюдаются хорошее согласие с экспериментальными значениями (~98%). Для LiUO_4 и LiUO_6 расчет по формуле (5) приводит к величине $\chi_{\text{тн}}$, составляющей 90% от экспериментального значения. Если принять, что в этих соединениях

$$\chi_{\text{тн}} = c \left[\frac{\alpha^2}{\Delta\Gamma_{77}} + \frac{\beta^2}{\Delta\Gamma_{78}} + \frac{2\gamma}{\Delta\Gamma_{78}^*} \right], \quad (9)$$

мы получим величину, отличающуюся от экспериментально наблюдаемых значений лишь на 5%. Высокое значение $\chi_{\text{тн}} = 440 \times 10^{-6}$ ед. СГСЕ в KUO_3 нельзя получить в рамках используемого приближения по формуле (5). И в работе [3], и в данной работе получено значение $\chi_{\text{тн}}$, составляющее лишь 50% от экспериментально наблюдаемой величины.

Полученное значение $\chi_{\text{тн}}$ при использовании (6) равно 370×10^{-6} ед. СГСЕ и составляет лишь 84% от экспериментальной величины. Очевидно, что отклонение от экспериментальных значений связано с тем, что рассчитанные нами значения $\Delta\Gamma$ несколько завышены. Если использовать экспериментальные значения $\Delta\Gamma_{78} = 4551 \text{ см}^{-1}$ и

Таблица 1

Соединение	Γ_7		Γ_8		$\Delta\Gamma$, эрг		
	x	y	x'	y'	$\Gamma_7^- - \Gamma_7^{*-}$	$\Gamma_7^- - \Gamma_8^-$	$\Gamma_7^- - \Gamma_8^{*-}$
LiUO_3	0.835	0.550	0.958	0.285	1.414	0.971	2.208
NaUO_3	0.845	0.534	0.959	0.280	1.425	0.982	2.237
KUO_3	0.828	0.560	0.962	0.271	1.436	0.992	2.266
Li_3UO_4	0.865	0.502	0.945	0.323	1.388	0.939	2.128
Li_7UO_6	0.863	0.505	0.979	0.205	1.524	1.132	2.648

Таблица 2

Соединение	$\chi_{\text{тн}} \times 10^{-6}$	α^2	β^2	γ^2
LiUO_3	364	0.834	1.397	0.306
NaUO_3	395	0.892	1.428	0.450
KUO_3	440	0.795	1.345	0.352
Li_3UO_4	280	1.010	1.575	0.167
Li_7UO_6	238	0.999	1.421	0.403

$\Delta\Gamma_{78}^* = 9556 \text{ см}^{-1}$, то рассчитанная величина будет равна 404×10^{-6} ед. СГСЕ, что уже составляет 92% от экспериментального значения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ионова Г.В., Киселева А.А. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 6. С. 1177.
2. Ионова Г.В., Спицын В.И., Перишина В.Г. // Электронное строение актинидов. М.: Наука, 1986. 269 с.
3. Kanellakopulos B., Lander G.H., Brown P.J. et al. // J. Chem. Phys. 1986. V. 53. P. 196.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.124

ОБОБЩЕНИЕ КРИТЕРИЯ УСТОЙЧИВОСТИ ДЛЯ НЕСТАЦИОНАРНЫХ РЕЖИМОВ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ В НЕПОДВИЖНОЙ СРЕДЕ

© 1993 г. Д. Б. Чайванов

Московский физико-технический институт

Поступила в редакцию 21.08.92 г.

Обобщен критерий устойчивости для нестационарных режимов химической реакции в неподвижной среде, ранее полученный для случая равных коэффициентов диффузии и теплопроводности.

Исследование устойчивости решений уравнений, описывающих протекание химической реакции в неподвижной среде, необходимо проводить всякий раз, когда эти решения используются для описания реальных процессов. Поэтому хотелось бы иметь наиболее простой и универсальный критерий. Для частного случая равных коэффициентов диффузии и теплопроводности такой критерий получен [1]. В данной работе проведено обобщение этого критерия на наиболее общий случай, при этом использовано подобие полей концентрации и температуры, широко применяемое в теории горения и взрыва [2].

Рассмотрим полученную в [1] систему для малых возмущений полей концентраций и температуры с неравными теперь коэффициентами диффузии и теплопроводности:

$$\begin{cases} \partial \tau / \partial t = -\operatorname{div} D^* \operatorname{grad} \tau + a \tau + \sum B^k n^k, \\ \partial n^k / \partial t = -\operatorname{div} D^k \operatorname{grad} n^k - a \tau - \sum B^k n^k, \end{cases}$$

где $a = q / \rho C_p (\partial W / \partial T)$, $B^k = v_k \partial W / \partial N^k$, $\tau = \Delta T C_p \rho / q$, $D^* = \kappa / C_p \rho$, q – теплота реакции, W – скорость реакции, ρ – плотность, C_p – теплоемкость при постоянном давлении, T – температура, N^k – концентрация k -го компонента, v^k – стехиометрический коэффициент реакции при k -ом компоненте, κ – коэффициент теплопроводности, D^k – коэффициент диффузии k -го компонента, ΔT – возмущение температуры, ΔN^k – возмущение концентрации k -го компонента.

Складывая первое уравнение поочередно со всеми последующими и вычитая из первого уравнения, умноженного на D^1 / D^* , второе уравнение, получим

$$\begin{cases} \partial (n^k + \tau) / \partial t = \operatorname{div} (D^* \operatorname{grad} \tau + D^k \operatorname{grad} n^k), \\ \partial (\tau D^1 / D^* - n^1) / \partial t = (a \tau + \sum B^l n^l) \times \\ \times (1 + D^1 / D^*). \end{cases}$$

Здесь предполагается, что расстояния, на ко-

торых существенно меняются коэффициенты диффузии и теплопроводности, много больше расстояний, на которых существенно меняются возмущения. Эту систему, очевидно, можно переписать следующим образом:

$$\begin{cases} \partial (n^k + \tau) / \partial t = \operatorname{div} D_0^k \operatorname{grad} (\tau + n^k) + \\ + \operatorname{div} [(D^* - D_0^k) \operatorname{grad} \tau + (D^k - D_0^k) \operatorname{grad} n^k], \\ \partial (\tau D^1 / D^* - n^1) / \partial t = (a \tau + \sum B^l n^l) \times \\ \times (1 + D^1 / D^*), \end{cases}$$

где D_0^k – положительное число, произвольно выбранное для любой точки пространства и для любого момента времени.

Предположим, что удачным выбором величины D_0^k нам удастся обратить в нуль второй член с правой стороны в первых k уравнениях, тогда мы придем к системе

$$\begin{cases} \partial (n^k + \tau) / \partial t = \operatorname{div} D_0^k \operatorname{grad} (\tau + n^k), \\ \partial (\tau D^1 / D^* - n^1) / \partial t = (a \tau + \sum B^l n^l) \times \\ \times (1 + D^1 / D^*), \end{cases}$$

где первые k уравнений являются уравнениями теплопроводности без источников тепла, а следовательно, $\tau + n^k$ стремится к нулю при t , стремящемся к бесконечности. Поэтому мы можем подставить в последнее уравнение $n^1 = n^2 = \dots = -\tau$ и получим

$$(D^1 / D^* + 1) \partial \tau / \partial t = (1 + D^1 / D^*) (a \tau - \sum B^l n^l),$$

в силу чего $\tau = \tau_0 \exp [-\tau (\sum B^l - a)]$, где τ_0 – начальное возмущение. Приходим опять к критерию: $\sum v^k \partial W / \partial N^k > (\partial W / \partial T) q / \rho C_p$.

Выясним теперь, когда удачным выбором величины D_0^k можно обратить в нуль выражение

$$\operatorname{div} [(D^* - D_0^k) \operatorname{grad} \tau + (D^k - D_0^k) \operatorname{grad} n^k].$$

Предположим, что возмущения n и τ сферически симметричны и локализованы в настолько малой части пространства, что величины D^* и D^k в этой части пространства можно считать постоянными. Тогда надо доказать, что

$$(1/r^2) \frac{\partial}{\partial r} [r^2 [(D^k - D_0^k) \operatorname{grad} \tau + (D^k - D_0^k) \operatorname{grad} n^k]] = 0$$

или, что то же самое,

$$(D^* - D_0^k) \partial \tau / \partial r + (D^k - D_0^k) \partial n^k / \partial r = \operatorname{const} / r^2.$$

Очевидно, что выбором константы и произвольной функции $D_0^k(r, t)$ данное выражение может быть удовлетворено для любых производных $\partial n / \partial r$, $\partial \tau / \partial r$. Рассмотрим теперь произвольное

возмущение. Его, очевидно, можно свести к набору сферически симметричных возмущений. В самом деле, любую область в пространстве можно сколь угодно плотно заполнить маленькими шариками, в которых возмущение концентрации и температуры можно считать постоянным. В силу линейности уравнений, если критерий будет верен для каждого возмущения, то он будет верен для всей их совокупности.

Таким образом, в данной работе удалось обобщить полученный в [1] критерий на наиболее общий случай.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чайванов Д.Б. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 12. С. 3389.
2. Зельдович Я.Б., Баренблатт Г.И., Либрович В.Б., Махвиладзе Г.М. Математическая теория горения и взрыва. М.: Наука, 1980.

АЛЬТЕРНАТИВНЫЙ СПОСОБ ОЦЕНКИ ПРЕДЕЛЬНЫХ ЗНАЧЕНИЙ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 1993 г. Э. М. Агрес

Научно-исследовательский институт нефтехимических процессов, Санкт-Петербург

Поступила в редакцию 07.09.92 г.

Предложено использовать найденное ранее простое соотношение, связывающее поверхностную активность органических соединений в разбавленных водных растворах с предельными коэффициентами активности, для оценки последних по экспериментальным изотермам поверхностного натяжения на границе с паром.

Ранее нами было выявлено простое соотношение, связывающее поверхностную активность органического соединения в водном растворе с предельным значением его коэффициента активности f° . При комнатной температуре оно имеет следующий вид [1]:

$$\ln A^\circ = \ln f^\circ + \text{const}, \quad (1)$$

где A° – предельное значение функции $-d\sigma/dx$ при $x \rightarrow 0$ (x – мольная доля растворенного вещества, σ – поверхностное натяжение раствора на границе с паром), $\text{const} = 5.30$.

Уравнение (1) было использовано для оценки поверхностной активности органических соединений в предельно разбавленных водных растворах [1, 2]. Можно, однако, используя экспериментальные данные по поверхностному натяжению разбавленных растворов, с помощью уравнения (1) провести оценку соответствующих предельных значений коэффициентов активности, знание которых имеет, как известно, важное

значение как для развития теории межмолекулярных взаимодействий в растворах, так и при решении целого ряда практических вопросов [3].

В табл. 1 представлены результаты расчета величин $\ln f^\circ$ по уравнению (1) в сопоставлении с имеющимися в литературе экспериментальными значениями для некоторых органических соединений. Величины $\ln A^\circ$ рассчитывались по изотермам поверхностного натяжения, взятым: для № 1 - 17 из [4], для № 18, 19 из [5], для № 20, 21 из [6], для № 22 из [7]. Значения $f_{\text{эксп}}^\circ$ взяты из [3].

Можно отметить удовлетворительное соответствие рассчитанных и экспериментальных значений f° . Следует также подчеркнуть, что использование альтернативного способа дает значения, достаточно близкие к тем, которые могут быть получены при оценке величин f° другими

Таблица 1. Рассчитанные и экспериментальные значения логарифмов предельных коэффициентов активности некоторых органических соединений в водных растворах (в скобках указана температура, °C)

№	Соединения	$\ln A^\circ$	$\ln f^\circ$	$\ln f_{\text{эксп}}^\circ$	№	Соединения	$\ln A^\circ$	$\ln f^\circ$	$\ln f_{\text{эксп}}^\circ$
1	Метилацетат	8.36(15)	3.06	3.04(20)	12	Диоксан	6.97(26)	1.67	1.73(25)
2	Этилацетат	9.46(15)	4.16	4.14(20)	13	Этиленгликоль	8.70(30)	3.40	
3	Пропилацетат	10.56(15)	5.26	5.62(20)	14	1,2-Пропандиол	9.78(30)	4.48	
4	Пропилформиат	9.37(15)	4.07		15	1,3-Пропандиол	9.29(30)	3.99	
5	Метилпропионат	9.37(15)	4.07	4.47(20)	16	1,3-Бутандиол	10.29(30)	4.99	
6	Этилпропионат	10.44(15)	5.14		17	1,4-Бутандиол	9.93(30)	4.63	
7	Пропилпропионат	11.42(15)	6.12		18	Метилэтилкетон	8.51(19)	3.21	3.13(20)
8	Аллилацетат	9.97(15)	4.67		19	Диэтилкетон	9.67(16)	4.37	
9	Пропионовая кислота	7.85(15)	2.55		20	Морфолин	5.53(20)	0.23	
10	Себадиновая кислота	11.82(20)	6.52		21	Ацетонитрил	6.60(20)	1.30	
11	Нониловый спирт	15.82(20)	10.52		22	Хинолин	10.03(15)	4.73	

способами. Например, использование корреляционного соотношения Пьеротти [3]

$$\lg f^\circ = A + Bn + C/n \quad (2)$$

для водных растворов одноосновных кислот при 25° ($A = -1.00$; $B = 0.622$; $C = 0.490$), первичных спиртов ($A = -0.995$; $B = 0.622$; $C = 0.558$) и нитрилов ($A = -0.587$; $B = 0.622$; $C = 0.760$) дает для пропионовой кислоты ($n = 3$), нонанола ($n = 9$) и ацетонитрила ($n = 1$) значения $\ln f^\circ$ соответственно 2.37; 10.73 и 1.82. Для себаценовой кислоты (при 20°С растворимость 0.10 г в 100 г воды, $t_{пл} = 134.5^\circ$ [8]) оценка по растворимости с учетом шредеровской поправки (I) дает $\ln f^\circ = 6.79$.

Описанный способ может оказаться особенно полезным при оценке предельных значений коэффициентов активности низколетучих соединений, особенно в случаях, когда их растворимость в воде выходит за границы корректного использования метода растворимости. Например, для малолетучего¹ ($p = 4.5 \times 10^{-5}$ мм рт. ст. при 20°С) и хорошо растворимого (147 г в 100 г воды) [8] резорцина оценка по изотерме поверхностного на-

тяжения разбавленного водного раствора при 20°С [9] дает $\ln f^\circ = 1.66$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Агрес Э.М.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 2. С. 3293.
2. *Агрес Э.М.* // Там же. 1992. Т. 66. № 12. С. 3299.
3. *Морачевский А.Г., Смирнова Н.А., Балашова И.М., Пукинский И.Б.* Термодинамика разбавленных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1982. 240 с.
4. Поверхностно-активные вещества. Справочник / Под ред. А.А. Абрамзона, Г.М. Гаевого. Л.: Химия, 1979. 375 с.
5. Справочник химика: 2-е изд. перераб. и доп. Т. III. М.; Л.: Химия, 1964. 1005 с.; Т. I. Л.; М.: Химия, 1966. 1071 с.
6. Landolt - Börnstein Zahlwerte und Funktionen. Band II. Teil 3. Berlin: Springer, 1956. 535 S.
7. Landolt - Börnstein Physikalisch - Chemische Tabellen. Teil 1. Berlin: Springer, 1935. 734 S.
8. *Павлов Б.А., Терентьев А.П.* Курс органической химии. М.: Госхимиздат, 1962. 592 с.
9. *Timmermans I.* The Physico - Chemical Constants of Binary Systems in Concentrated Solutions. V. 4. N.Y., 1960. 531 p.

¹ Рассчитано по уравнению Антуана с коэффициентами, приведенными в [5].

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 541.11

ЭНТАЛЬПИИ СГОРАНИЯ И ОБРАЗОВАНИЯ
6-ХЛОРБЕНЗОКСАЗОЛОНА-2 И ЭТИЛОВОГО ЭФИРА
2-[4(6-ХЛОРБЕНЗОКСАЗОЛИЛ-2-ОКСИ)ФЕНОКСИ] ПРОПИОНОВОЙ
КИСЛОТЫ

© 1993 г. Т. И. Громова, С. В. Рудакова

Научно-исследовательский технологический институт гербицидов и регуляторов роста растений, Уфа
Поступила в редакцию 15.10.92 г.

Методом бомбовой калориметрии определены стандартные энтальпии сгорания 6-хлорбензоксазолона-2 и этилового эфира 2-[4(6-хлорбензоксазолил-2-окси)фенокси] пропионовой кислоты в кристаллическом состоянии. На основании полученных результатов рассчитаны стандартные энтальпии образования.

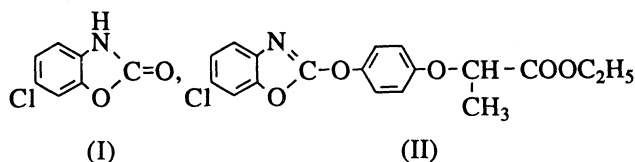
Данная работа является продолжением исследований, начатых ранее [1, 2]. Она посвящена одной из ключевых проблем бомбовой калориметрии галогенсодержащих органических соединений, связанной с подбором оптимальных условий их сжигания. Это важная задача, поскольку от нее во многом зависит точность калориметрического эксперимента. На примере определения энтальпии сгорания 6-хлорбензоксазолона-2 (I) и этилового эфира 2-[4(6-хлорбензоксазолил-2-окси)фенокси] пропионовой кислоты (II) представляется возможным продемонстрировать преимущества предложенного нами способа проведения реакций горения хлорсодержащих соединений в условиях калориметрической бомбы с использованием вместо оксида мышьяка (III) в качестве восстанавливающего реагента для хлора серы ромбической.

Выбранные соединения интересны тем, что наряду с хлором в молекуле каждого из них присутствует азот. Как уже было показано [3], последний в результате сгорания вещества частично окисляется до нитрит-ионов. Поскольку они являются восстановителем для свободного хлора, то становится очевидным, что в конечном состоянии калориметрической системы отсутствие NO_2^- -ионов гарантировано, а это снимает проблему анализа бомбовых растворов на нитриты. Однако неизрасходованная часть свободного хлора остается в избытке. Эта задача легко решается, если исследуемое вещество сжигать совместно с элементарной серой. Последняя берется в количестве, обеспечивающем переход всего свободного хлора в стандартное состояние (хлор-ионы). Механизм данного процесса заключается в окислительно-восстановительной реакции между хло-

ром и ионами SO_3^{2-} , образующимися при сжигании серы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследованные соединения синтезированы и очищены во ВНИТИГ (г. Уфа). Они представляют собой белые негигроскопичные кристаллические порошки и отвечают формулам:



Чистота их по данным ГЖХ составила 99.7 и 99.6 масс. % соответственно. Неорганические примеси отсутствуют. Примеси органической природы доподлинно не идентифицированы. Влага определялась по методу Фишера и не обнаружена в пределах чувствительности анализа.

Эксперименты проводили на изотермическом водяном калориметре с вращающейся в двух плоскостях платинированной бомбой объемом 0.285 дм³ [3]. Измерение температуры производили термометром сопротивления с помощью мостовой схемы. Напряжение разбаланса измеряли при помощи потенциометрической системы Р-363, включающей блок измерения, автокомпенсатор со стрелочным прибором, фотоэлектрический усилитель и блок питания. К клеммам "внешний прибор" автокомпенсатора подключен цифровой вольтметр. Тепловое значение калориметра определяли по эталонной бензойной кислоте марки К-1; оно составило 82278.31 Дж/Ом. Исследуемые образцы сжигали в виде таблеток при начальном давлении: I – 3.5 МПа, II – 3.7 МПа. Запалом служила хлопчатобумажная нить с теп-

Таблица 1

Образец	M	$m_{\text{в-ва}}$	m_S	$m_{\text{б/к}}$	$m_{\text{х/б}}$	$W\Delta R_{\text{испр}}$	q_{HNO_3}	q_{Pt}	q_{Σ}	$-\Delta U^\circ$	n
I	169.56	0.99467	0.26801	—	0.00202	22685.0	43.3	—	9.0	3003.9	7
II	361.78	0.53471	0.15972	0.25950	0.00216	22690.9	44.5	0.7	20.4	8629.9	6

Примечание. Все величины m приведены для вакуума, г; $W\Delta R_{\text{испр}}$, q_{HNO_3} , q_{Pt} , q_{Σ} , Дж; ΔU° , кДж/моль.

лотой сгорания — 16945.2 Дж/г [4]. Начальной жидкой фазой в рабочих опытах во всех случаях была вода в количестве 0.01 дм³.

Условия сжигания подбирали в серии пробных испытаний. Для первого соединения однозначность процесса и полноту сгорания достигали введением в зону реакции горения серы ромбической. Для второго этого было недостаточно, поскольку процесс протекал со взрывом, о чем свидетельствовали следы сажи, обнаруженные после проведения эксперимента на стенках бомбы. Поэтому при сжигании образца II дополнительно к сере в качестве вспомогательного материала использовали бензойную кислоту марки К-1 с удельной энергией сгорания $\Delta_c U^\circ/M = -(26414.7 \pm 0.6)$ Дж/г [5]. Теплоту сгорания серы определяли в отдельной серии экспериментов, она составила $\Delta_c U^\circ/M = -19383.4 \pm 68.4$ Дж/г [1].

Соотношения исследуемых веществ и серы подбирали таким образом, чтобы в избытке не было ни сульфит-ионов, ни хлора. Степень окисления серы контролировали с помощью малахитового зеленого, присутствие свободного хлора устанавливали иодкрахмальной бумагой. Подобранные соотношения хлора и серы в сжигаемой смеси, когда Cl_2 и SO_3^{2-} образуются в количествах, соответствующих стехиометрическим, оказались следующими: для I — $n_{\text{Cl}}/n_S = 0.75$, для II — $n_{\text{Cl}}/n_S = 0.28$.

Каждый калибровочный, а также рабочий опыт заканчивали анализами содержимого бомбы. В газовой фазе определяли CO_2 , CO , SO_2 и Cl_2 , в растворах — H_2PtCl_6 , HCl , HNO_3 и H_2SO_3 . Нитрит-ионы не анализировали, так как считалось, что все они расходуются на восстановление хлора. Найденные количества CO_2 и хлоридов в пределах погрешности определения во всех опытах совпали с теоретически рассчитанными, исходя из навески, на основании чего сделано заключение о полном и однозначном характере процесса горения. Результаты анализов на H_2PtCl_6 , HNO_3 использовали для введения в расчеты соответствующих тепловых поправок.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Математическая обработка экспериментальных данных заключалась в расчете начальной и конечной температур главного периода калори-

метрического опыта, поправки (к наблюдаемому подъему температуры) на теплообмен калориметра с окружающей средой и энергии сгорания вещества с введением всех необходимых поправок, включая поправку Уошберна, учитывающую отклонение условий в бомбе от стандартного состояния. Расчет выполнялся на ПК “Электроника МС-0585” по программе, разработанной применительно к соединениям общей формулы $\text{C}_a\text{H}_b\text{O}_c\text{N}_d\text{Cl}_e\text{S}_g$ [3]. Полученные результаты приведены в табл. 1, где представлено по одному рабочему опыту из серии. Условные обозначения приняты как в [6]. Найденные величины $\Delta_c U^\circ$ отнесены к идеализированным реакциям горения, протекающим при стандартных условиях (298.15 К; 1.01×10^5 Па), конечными продуктами которых являются $\text{N}_2(\text{г})$, $\text{CO}_2(\text{г})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$, HCl (р-р, 600 H_2O). Приведенные в табл. 1 погрешности вычислены по формуле

$$\sigma(\Delta U) = \pm t_\alpha \left[\sum \Delta_i^2 / n(n-1) \right]^{1/2},$$

где t_α — критерий Стьюдента для 95%-го доверительного интервала, Δ_i — отклонение i -го значения $\Delta_c U^\circ$ от среднего арифметического, n — число опытов.

Стандартные энтальпии образования $\Delta_f H^\circ$ в кристаллическом состоянии рассчитаны на основании уравнений реакций горения, причем $\Delta_f H^\circ$ диоксида углерода, воды и раствора соляной кислоты приняты по [7]. В табл. 2 приведены средние значения $\Delta_c U^\circ$, $\Delta_c H^\circ$, $\Delta_f H^\circ$.

Полученные результаты свидетельствуют о пригодности разработанного нами метода с использованием серы применительно к калориметрии сжигания хлорорганических соединений. Воспроизводимость опытов и сравнительно небольшой разброс результатов параллельных испытаний дают основание считать, что процессы в калориметрической бомбе протекают однозначно с полным сгоранием исследуемых веществ и завершаются в основном к концу главного периода. Кроме того, реализованный на данных при-

Таблица 2

Соединение	$-\Delta_c U^\circ$	$-\Delta_c H^\circ$	$-\Delta_f H^\circ$
I	3004.7 ± 3.5	3002.8 ± 3.5	346.7 ± 3.9
II	8628.5 ± 5.0	8630.3 ± 5.0	762.8 ± 6.1

мерах способ хорошо зарекомендовал себя с точки зрения простоты выполнения эксперимента. Исчезли операции, связанные с приготовлением и дозировкой в бомбу раствора восстановителя (растворы As_2O_3 или $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$), определения его титра, остаточного количества после опыта и соответственно устранены ошибки при введении тепловой поправки на побочную реакцию его окисления. В то же время подбор условий сжигания не вызвал особых затруднений. Проведение пробных опытов по определению соотношения серы и исследуемого вещества не является дополнительной работой, поскольку так или иначе предварительные испытания входят в число необходимых операций прецизионной калориметрии сжигания.

Следует отметить, что при переходе от As_2O_3 к сере происходит замена СДЯВ на нетоксичное вещество, а это также весьма существенно, поскольку работа с СДЯВ связана с соблюдением особых правил их хранения, использования и учета. Вероятно, опробованный в настоящей работе метод можно квалифицировать как универсальный для галогенсодержащих соединений в тех случаях, когда нельзя обойтись без восстановите-

ля. Однако для такого рода утверждения необходимы дополнительные исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Громова Т.И., Смолянец Р.И., Рудакова С.В., Любарский М.В. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 7. С. 1784.
2. Любарский М.В., Громова Т.И., Смолянец Р.И., Рудакова С.В. Способ калориметрического сжигания хлорсодержащих органических соединений. А. с. 1350525 СССР // Б. И. 1987. № 41.
3. Громова Т.И. Калориметрия сжигания органических соединений, содержащих хлор, серу и азот: Дис. ... канд. хим. наук. Уфа: Ин-т химии БФ АН СССР, 1986. 194 с.
4. Good W.D., Moore R.T. // J. Chem. Thermodyn. 1971. V. 3. N. 5. P. 701.
5. Александров Ю.И., Осипова П.Р., Юшкевич В.Ф. // Тез. докл. X Всесоюз. конф. "Проблемы калориметрии и химической термодинамики". Черноголовка, 1984. Т. 1. Ч. II. С. 244.
6. Любарский М.В., Смолянец Р.И., Громова Т.И., Суханова Т.Г. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 3. С. 754.
7. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. В. 1 - 4. М.: Наука, 1965 - 1970.

ОДНОМЕРНАЯ РЕШЕТОЧНАЯ МОДЕЛЬ
АДСОРБЦИИ ИЗ БИНАРНОГО РАСТВОРА

© 1993 г. В. В. Ягов, А. А. Лопаткин

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

Поступила в редакцию 05.11.92 г.

На основе простой одномерной решеточной модели получено точное аналитическое выражение для избыточной адсорбции из неидеального бинарного раствора, образованного близкими по размеру молекулами.

Модель адсорбции из раствора, претендующая на внутреннюю согласованность, должна опираться на единый подход к описанию прилегающих к поверхности и удаленных от нее слоев. Этому требованию удовлетворяет модель Оно [1], которая представляет собой полубесконечный изинговский решеточный газ с плоской границей. К сожалению, для нее возможно лишь приближенное решение [1, 2], причем даже наиболее грубое приближение молекулярного поля [1] приводит к системе нелинейных уравнений, которая может быть решена только численно. Поэтому модель Оно не играет заметной роли среди подходов, используемых при обработке экспериментальных данных. В настоящей работе на основе одномерного варианта модели Оно получено аналитическое уравнение, которое может быть применено для формального описания экспериментальных изотерм адсорбции из растворов.

Модель представляет собой полубесконечную пространственную решетку, каждый узел которой занят молекулой L или M (рис. 1). В отличие от [1, 2], боковые взаимодействия не учитываются, что позволяет рассматривать столбики независимо друг от друга, так что каждый столбик представляет собой одномерную решетку. Энергии взаимодействия для соответствующих типов пар ближайших соседей по вертикали равны w_{LL} , w_{LM} и w_{MM} . Адсорбционное поле действует непосредственно только на первый слой решетки. Энергии взаимодействия молекул L и M с адсорбентом равны соответственно ϵ_L и ϵ_M . Описанная модель является расширением модели, рассмотренной в [3], только вместо вакансий в ней фигурируют молекулы второго компонента.

Мольную долю компонентов L и M в i -м слое обозначим через $N_L(i)$ и $N_M(i)$ соответственно. При $i \rightarrow \infty$ значение $N_L(i) \rightarrow N_L$ и $N_M(i) \rightarrow N_M$; величины N_L и N_M характеризуют состав раствора в

объеме. Избыточная адсорбция компонента M определяется уравнением

$$\Gamma_M = \Gamma_m \sum_{i=1}^{\infty} [N_M(i) - N_M], \quad (1)$$

где Γ_m – число столбиков на единицу площади поверхности, т.е. величина, близкая по смыслу к емкости монослоя в модели Ленгмюра. Аналогичное уравнение можно написать и для компонента L.

Для того чтобы вывести уравнение изотермы адсорбции, воспользуемся результатами работы [3], где были введены следующие обозначения: $\theta(i)$ – степень заполнения i -го слоя; θ – степень заполнения вдали от границы; w – энергия взаимодействия соседних молекул; $f_a = \exp(-\epsilon/kT)$ – сумма по состояниям для молекул в первом слое; ϵ – энергия взаимодействия молекулы решеточного газа с адсорбентом; $x = \exp(-w/kT)$. Известно, что модель однородного однокомпонентного реше-

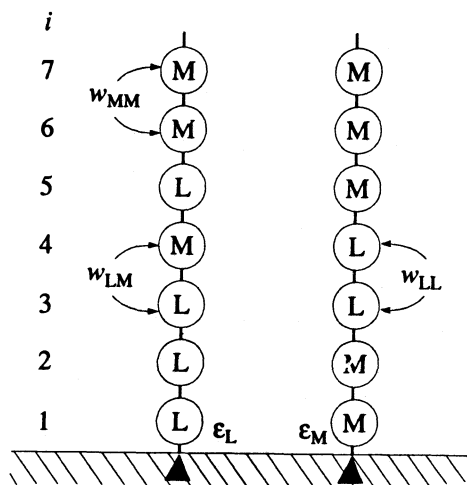


Рис. 1. Одномерная решеточная модель адсорбции из бинарного раствора.

точного газа и модель решеточного бинарного раствора при одинаковой температуре, $\theta = N_M$ и

$$w = w_{LL} + w_{MM} - 2w_{LM} \quad (2)$$

математически эквивалентны [4], т.е. распределения молекул М бинарного раствора и молекул решеточного газа одинаковы. Возникает вопрос, при каком соотношении между величинами, характеризующими в этих двух моделях взаимодействие с адсорбентом, молекулы М бинарного раствора и молекулы решеточного газа распределены одинаково также и около поверхности адсорбента.

Рассмотрим адсорбционное равновесие в области Генри. Можно считать, что концентрационная неоднородность в этом случае распространяется только на первый слой, т.е. при $i \neq 1$ имеем $N_M(i) = N_M$ и $\theta(i) = \theta$ ($\theta = N_M \rightarrow 0$). Для решеточного газа равновесие в области Генри описывается уравнением

$$\theta(1) = f_a \theta. \quad (3)$$

Здесь подразумевается, что сумма по состояниям изолированной молекулы решеточного газа на узле с номером $i > 1$ равна 1. Тогда для химического потенциала соответственно в первом и любом другом слоях можно написать

$$\mu(i=1) = kT \ln \theta(1)/f_a; \quad \mu(i>1) = kT \ln \theta.$$

При равновесии $\mu(i=1) = \mu(i>1)$, откуда и получается (3). Чтобы найти распределение молекул бинарного раствора при $N_M \rightarrow 0$, рассмотрим столбик, содержащий только одну молекулу М. Разность энергий у столбика с молекулой М в первом слое и у столбика с молекулой М на любом другом месте равна $\epsilon_M - \epsilon_L + w_{LL} - w_{LM}$ (рис. 2). Поэтому вероятности соответствующих

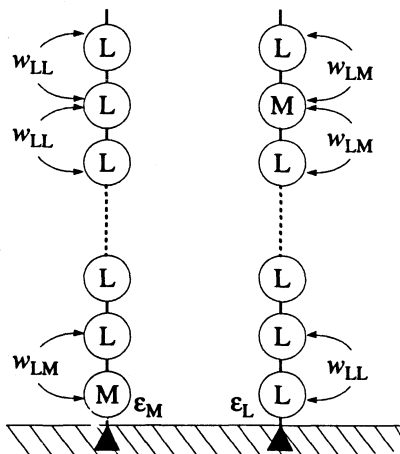


Рис. 2. К формуле (4).

состояний, а следовательно, и величины $N_M(1)$ и N_M , отличаются больцмановским множителем

$$N_M(1) = N_M \exp [-(\epsilon_M - \epsilon_L + w_{LL} - w_{LM}) / kT] \quad (4)$$

Из сравнения (3) и (4) видно, что при

$$f_a = \exp [-(\epsilon_M - \epsilon_L + w_{LL} - w_{LM}) / kT] \quad (5)$$

и $N_M = \theta$ адсорбция молекул М из раствора и молекул решеточного газа будет в области Генри одинаковой. Можно показать, что при выполнении условий (2) и (5) молекулы М и молекулы решеточного газа распределены одинаково на ограниченной с одного конца цепочке не только при $N_M \rightarrow 0$, но и в случае произвольного состава.

Как было показано в [3], в модели решеточного газа избыток, приходящийся на один столбик (в [3] эта величина обозначалась через $\langle N_{f_a}^r \rangle$), определяется соотношением

$$\sum_{i=1}^{\infty} [\theta(i) - \theta] = \frac{2\lambda}{(\lambda x - 1)^2 + 4\lambda} \times \left[\frac{f_a [1 + (2-x)\lambda] - \lambda x - 1}{1 + (2f_a - x)\lambda + [(\lambda x - 1)^2 + 4\lambda]^{1/2}} + \frac{\lambda(x-1)}{1 + (2-x)\lambda + [(\lambda x - 1)^2 + 4\lambda]^{1/2}} \right], \quad (6)$$

где $\lambda = \exp(\mu/kT)$ – абсолютная активность. Величина λ выражается через θ – степень заполнения узлов, расположенных вдали от границы, следующим образом [5]:

$$\lambda = \frac{\theta}{1-\theta} \times \left(\frac{[1 + 4\theta(1-\theta)(x-1)]^{1/2} - 1 + 2\theta}{2\theta x} \right)^2. \quad (7)$$

Подставляя λ из (7) в (6), после довольно громоздких преобразований находим

$$\sum_{i=1}^{\infty} [\theta(i) - \theta] = \theta(1-\theta) \times \left\{ [f_a - 1] \{ [1 + 4\theta(1-\theta)(x-1)]^{1/2} + 1 \} - 2\theta(x-1) \right\} / \left\{ [1 + 4\theta(1-\theta)(x-1)]^{1/2} + 1 + 2(f_a - 1)\theta \right\}. \quad (8)$$

Чтобы перейти к адсорбции из бинарного раствора, заменим в (8) $\theta(i)$ на $N_M(i)$, θ на N_M и $(1-\theta)$ на N_L . Учтем также, что f_a теперь будет опреде-

ляться формулой (5), а x – с помощью соотношения (2). Тогда из уравнения (1) для Γ_M имеем

$$\Gamma_M = \Gamma_m N_M N_L \times \frac{K[(1 + 4yN_M N_L)^{1/2} + 1] - 2yN_M}{(1 + 4yN_M N_L)^{1/2} + 1 + 2KN_M}. \quad (9)$$

Здесь введены обозначения

$$y = x - 1 = \exp\left(-\frac{w_{LL} + w_{MM} - 2w_{LM}}{kT}\right) - 1, \quad (10)$$

$$K = f_a - 1 = \exp\left(-\frac{\epsilon_m - \epsilon_L + w_{LL} - w_{LM}}{kT}\right) - 1. \quad (11)$$

Величина y характеризует взаимодействия в растворе; при определенном соотношении энергий ($w_{LL} + w_{MM} = 2w_{LM}$) получим $y = 0$, и система должна вести себя как идеальная. Уравнение (9) переходит при этом в известное уравнение изотермы адсорбции из идеального раствора, образованного молекулами одинакового размера [6]

$$\Gamma_M = \Gamma_m \frac{KN_M N_L}{1 + KN_M}. \quad (12)$$

При $N_M \rightarrow 0$ выражение (9) переходит в уравнение Генри:

$$\Gamma_M = K\Gamma_m N_M. \quad (13)$$

Достоинством уравнения (9) является то, что оно может описывать как колоколообразные, так и S-образные (т.е. пересекающие ось концентраций) изотермы адсорбции из бинарных растворов. Из (9) следует, что $\Gamma_M = 0$ при $N_M = N_0$, где

$$N_0 = (K^2 + K)/(K^2 + y). \quad (14)$$

При $|y| > |K|$ значение N_0 заключено между 0 и 1, что соответствует S-образной изотерме, а при $|y| \leq |K|$ адсорбция имеет постоянный знак. При $y > 0$ (когда притягиваются друг к другу однотипные молекулы) и $y > K$ изотермы имеют вид, подобный кривым 1 и 2 на рис. 3, т.е. каждый компонент адсорбируется положительно в области малых концентраций. Изотермы адсорбции такого вида были получены экспериментально во многих работах [7, 8]. В случае $y < 0$ (когда контакты типа LM более выгодны, чем LL и MM) и при $0 > K > y$ получают S-образные изотермы другого вида (кривая 3 на рис. 3). Здесь, наоборот, положительно адсорбируется тот компонент, которого в растворе больше. Такие системы, насколько нам известно, в литературе не описаны. При обработке экспериментальных данных для систем, в которых адсорбция меняет знак, с помощью уравнения (9) удобно перейти от параметра y к параметру N_0 , используя соотношение, которое следует из (14):

$$y = N_0^{-1} [K^2(1 - N_0) + K]. \quad (15)$$

В заключение отметим, что предложенная в [3] модель позволяет рассчитать не только

суммарный избыток, но и состав i -го слоя $\theta(i)$. Ниже кратко изложен вывод выражения для $\theta(i)$, который опирается на полученную в [3] формулу для большой суммы решеточного газа на конечной цепочке.

Рассмотрим цепочку, содержащую B узлов ($B \rightarrow \infty$). Вероятность того, что i -й узел свободен, равна $1 - \theta(i)$. Для того чтобы вычислить эту величину, необходимо найти отношение большой суммы для цепочки со свободным i -м узлом к полной большой сумме цепочки $\Xi(f_a, B)$. Фиксируя состояние i -го узла, мы как бы разрезаем одномерную решетку на две не взаимодействующие части: нижняя содержит $(i - 1)$ узлов (с первого по $(i - 1)$ -й), верхняя – $(B - i)$ узлов (с $(i + 1)$ -го по B -й). Поэтому большая сумма цепочки со свободным i -м узлом равна произведению больших сумм этих частей и, следовательно,

$$1 - \theta(i) = \Xi(f_a, i - 1)\Xi(1, B - i)/\Xi(f_a, B). \quad (16)$$

Здесь большая сумма записана как функция двух аргументов: первый – сумма по состояниям изолированной молекулы на нижнем узле соответствующей цепочки; второй – число узлов в цепочке. Узел с номером $(i + 1)$ является нижним для второй части цепочки со свободным i -м узлом (рис. 4). Сумма по состояниям изолированной молекулы на любом узле кроме контактирующего с адсорбентом узла № 1 равна 1, поэтому большая сумма второй части цепочки со свободным i -м узлом записана в виде $\Xi(1, B - i)$.

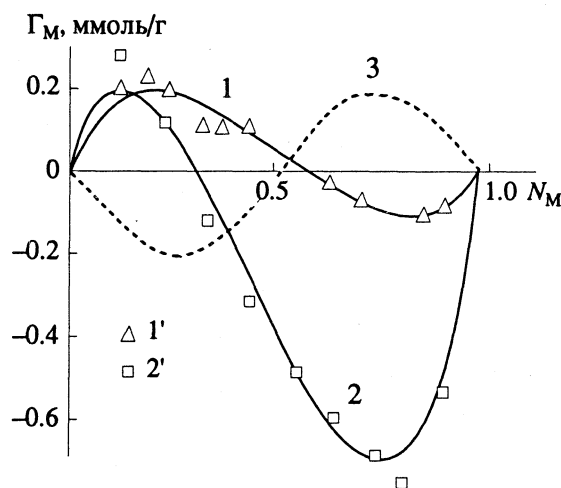


Рис. 3. S-образные изотермы адсорбции из раствора. Кривые рассчитаны по уравнению (9) при $\Gamma_m = 0.88$ (1), 2.4 (2) и 2 ммоль/г (3), $K = 2.9$ (1), 1.6 (2) и -0.7 (3), $y = 11$ (1, 2) и -0.9 (3). Точки – экспериментальные данные [7] по адсорбции бензола (М) из нитробензола (L): 1' – на оксиде алюминия ($65 \text{ м}^2/\text{г}$), 2' – на силикагеле ($412 \text{ м}^2/\text{г}$).

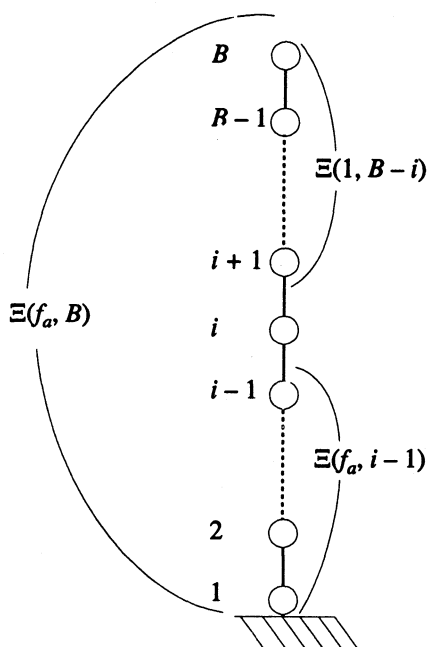


Рис. 4. К выводу уравнения концентрационного профиля для решеточного газа на одномерной цепочке.

В [3] было получено выражение

$$\Xi(f_a, B) = \frac{r+1+\lambda(2f_a-x)}{2r} \left[\frac{\lambda x+1+r}{2} \right]^B + \frac{r-1-\lambda(2f_a-x)}{2r} \left[\frac{\lambda x+1-r}{2} \right]^B, \quad (17)$$

где

$$r = [(\lambda x - 1)^2 + 4\lambda]^{1/2}. \quad (18)$$

Подставляя λ из (7) в (17) и (18), а затем $\Xi(f_a, B)$ из (17) в (16) и учитывая, что $B \rightarrow \infty$, находим концентрационный профиль для решеточного газа на полубесконечной одномерной решетке

$$\theta(i) = \theta \left\{ 1 + \frac{2(f_a-1)(1-\theta)+1-\beta}{2(f_a-1)\theta+1+\beta} \times \left(\frac{\beta-1}{\beta+1} \right)^{i-1} \right\}, \quad (19)$$

где

$$\beta = [1 + 4\theta(1-\theta)(x-1)]^{1/2}. \quad (20)$$

Формулы (19) и (20) нетрудно преобразовать для модели решеточного бинарного раствора. Заменяя θ на N_M и $(1-\theta)$ на N_L и учитывая (10) и (11), находим

$$V_M(i) = N_M \left[1 + \frac{2KN_L+1-\beta}{2KN_M+1+\beta} \left(\frac{\beta-1}{\beta+1} \right)^{i-1} \right], \quad (21)$$

где

$$\beta = [1 + 4\gamma N_M N_L]^{1/2}. \quad (22)$$

Качественно вид зависимости $N_M(i)$ от i (21) и Γ_M от N_M (9) совпадает с результатами численного расчета, проведенного Лэйном [2] для трехмерных решеток в квазихимическом приближении и в приближении молекулярного поля. Ограничиваясь одномерной моделью, мы, естественно, удаляемся от реальности и теряем возможность анализировать, например, эффекты, связанные с двумерными фазовыми превращениями. Однако достоинством использованного подхода является доступность точных аналитических решений, которые могут быть использованы в качестве полуэмпирических формул для описания экспериментальных данных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
2. Lane J.E. // Austr. J. Chem. 1968. V. 21. P. 827.
3. Ягов В.В., Лопаткин А.А. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 9. С. 2564.
4. Смирнова Н.А. // Физическая химия. Современные проблемы / Под ред. акад. Я.М. Колотыркина. М.: Химия, 1984. С. 6 - 40.
5. Лопаткин А.А. Теоретические основы физической адсорбции. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1983. 344 с.
6. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. шк., 1986. 360 с.
7. Suri S.K., Ramakrishna V. // Acta chim. Acad. Sci. Hung. 1970. V. 63. P. 301.
8. Valenzuela D.P., Myers A.L. Adsorption equilibrium data handbook. N.Y.: Prentice Hall, 1989. 370 p.

ИЗМЕНЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ

© 1993 г. В. И. Лесин, А. Г. Дюнин, А. Я. Хавкин

*Всероссийский нефтегазовый научно-исследовательский институт
им. А.П. Крылова, Москва*

Поступила в редакцию 25.11.92 г.

Предложен и подтвержден экспериментальными данными механизм действия магнитного поля на физические и химические свойства разбавленных водных растворов, содержащих соединения железа. Установлено, что механизм основан на модели образования-дробления агрегатов ферромагнитных коллоидных частиц.

К настоящему времени накоплено достаточное количество экспериментальных доказательств изменений физико-химических свойств водных растворов под действием постоянных магнитных полей с напряженностью порядка нескольких килоэрстед [1]. Надежно установленными можно считать следующие факты действия магнитного поля на водные растворы солей металлов [1]: 1) увеличение рН среды или повышение активности отрицательных ионов, 2) увеличение количества центров кристаллизации. Однако, несмотря на большое количество экспериментальных фактов, до сих пор не найден обоснованный механизм действия магнитного поля на свойства водных растворов.

В данной работе предложен и подтвержден механизм действия магнитного поля на естественные водные растворы, базирующийся на собственных экспериментальных данных и подтвержденный расчетами.

В качестве объекта исследования была выбрана водопроводная вода, в которой методом рентгенофлуоресцентного анализа были зарегистрированы примеси Ca, Mg, K, Cl, Ni, Zn и Fe. Концентрация железа составляла 0.1 - 0.2 мг/л, концентрации Ca, K - 100 - 200 мг/л, Mg, Cl - 30 - 60 мг/л, концентрации Ni и Zn не превышали 0.5 мг/л. Магнитную обработку производили путем пропускания потока воды со скоростью 5 см/с в зазоре между полюсами постоянного магнита с напряженностью поля 0.05 Т и длиной зоны магнитного поля 0.5 м.

Одинаковые объемы воды, прошедшей и не прошедшей магнитную обработку, затем фильтровали через бумажный фильтр с размером пор 3 мкм. Химический состав частиц, задержанных фильтром, анализировали методами рентгенофлуоресцентного анализа (прибор VRA-30) и ЭПР. Обнаружено, что количество адсорбиро-

ванного фильтром железа в случае прокачки воды, прошедшей магнитную обработку, более чем в 2 раза меньше, чем для необработанной воды (3.8 и 8.2 мкг соответственно). Анализ состава адсорбированных частиц методом ЭПР показал, что основная часть железа находится в парамагнитном состоянии, соответствующем ферромагнитным соединениям железа типа $\text{Fe}(\text{OH})_3$, причем сигнал ЭПР ферромагнитного железа для фильтра в случае обработанной воды был на 40% выше. Содержание остальных элементов, задержанных фильтром, было одинаковым в пределах 10% точности определения.

Методами ЭПР, термического анализа и рентгенофлуоресцентного анализа были зарегистрированы изменения химического состава бентонитовых глин, тепловых эффектов взаимодействия глин с водой, качественные изменения спектров ЭПР для фильтров при замене обработанной магнитным полем воды на необработанную.

Полученные нами результаты позволяют предложить следующий механизм действия магнитного поля. Известно, что в воде гидроокиси железа образуют положительно заряженные коллоидные частицы состава $\{[\text{Fe}(\text{OH})_3]_m \times x\text{FeO}^+\}$ или $\{[\text{Fe}(\text{OH})_3]_m \times x\text{Fe}^{3+}\}$ [2]. Такие частицы являются ферромагнитными, и следовательно, представляют магнитные диполи. Эти коллоидные частицы могут образовывать агрегаты с пространственным распределением заряда типа $+-+$, где положительно заряженными частицами являются диполи, отрицательными - ионы OH^- . Система электрических зарядов является неустойчивой в отсутствие дополнительных сил. В роли стабилизирующих сил здесь выступают силы магнитного притяжения содержащих атомы железа коллоидных частиц, когда векторы магнитных моментов диполей ориентированы антипараллельно друг другу.

При наложении внешнего сильного магнитного поля векторы моментов частиц ориентируются вдоль внешнего поля параллельно друг другу и магнитное притяжение сменяется отталкиванием, которое сопровождается дроблением агрегатов коллоидных частиц и выбросом ионов OH^- в раствор. Повышение концентрации OH^- вызывает увеличение рН среды, дробление агрегатов ведет к росту количества центров кристаллизации и уменьшению вязкости раствора.

Отметим, что дополнительное наложение электрического поля будет увеличивать скорость дробления ферроагрегатов, поскольку в этом случае возникают дополнительные силы, способствующие пространственному разделению положительно заряженных коллоидных частиц и отрицательно заряженных ионов. Поскольку агрегаты представляют системы масс, связанных упругими силами, в них возможно возникновение собственных колебаний, которые могут при возрастании амплитуды за счет взаимодействия с колебаниями давления водной среды приводить к дроблению ферроагрегатов.

Оценим размеры исходных коллоидных частиц, их агрегатов, количество захваченных ионов OH^- , исходя из того факта, что магнитная обработка происходит при напряженности магнитного поля ~ 0.1 Т и концентрации железа 0.1 мг/л.

Количество спинов железа в частице, обеспечивающих поле 0.1 Т на расстоянии 2 мкм, составляет $\sim 10^{11}$, что соответствует массе частицы $\sim 2 \times 10^{-11}$ г или частице объемом ~ 1 мкм³. Общее количество таких частиц при содержании железа ~ 0.1 мг/л составляет ~ 10 частиц/л. Для того чтобы повысить рН с 6 до 6.2 [1], необходимо, чтобы каждая пара связанных коллоидных частиц содержала $\sim 10^7$ ионов или один ион OH^- на $\sim 10^4$ молекул гидроокиси.

Таким образом, в данной работе экспериментально продемонстрировано, что магнитное поле изменяет физико-химические свойства водных растворов, содержащих примеси железа. Предложена ферроагрегатная модель действия магнитного поля, согласующаяся с полученными экспериментальными данными. Из результатов работы следует, что сущность обработки электромагнитным полем или ультразвуковыми колебаниями водного раствора состоит в разрушении ферроагрегатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Миненко В.М. // Магнитная обработка водно-дисперсных систем. Киев.: Техника, 1970. С. 168.
2. Глинка Н.Л. // Общая химия. М.: Химия, 1972. С. 712.

УДК 541.183+532.68

О ПОГЛОЩЕНИИ ЖИДКОСТИ БИПОРИСТОЙ СРЕДОЙ

© 1993 г. П. П. Золотарев

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

Поступила в редакцию 27.11.92 г.

В изотермических условиях исследовано поглощение умеренно летучей жидкости сухим бипористым сорбентом. Предложены уравнения для описания механизма процессов поглощения.

В данной работе обсуждается задача о поглощении (в изотермических условиях) сухой бипористой средой (сухим бипористым сорбентом) умеренно летучей жидкости. В отличие от ранее рассмотренного случая [1, 2] считается, что в микропорах имеет место обратимая реакция первого порядка и она лимитирует процесс или процесс заполнения микропор молекулами жидкости лимитирует диффузионное сопротивление входа в микропоры, а изотерма сорбции является линейной. Оба этих случая приводят к одним и тем же уравнениям процесса.

Как и в [1, 2], рассмотрим простейшую модель гранулы бидисперсного (бипористого) сорбента в виде безграничной пластины или цилиндра (призмы) с непроницаемой боковой и проницаемой торцевой поверхностью, которая включает в себя систему больших параллельных транспортных пор-капилляров радиуса R и длины L и массив микропор около каждой такой транспортной поры-капилляра толщиной b . В свою очередь, микропоры имеют цилиндрическую или призматическую форму и расположены перпендикулярно боковой поверхности транспортных пор.

Будем рассматривать процесс капиллярной пропитки такой системы умеренно летучей жидкостью, концентрация паров которой c_s при температуре процесса сравнительно невелика [1, 2]. В отличие от [1, 2], примем следующие предположения. а) Процесс проникновения молекул жидкости в микропоры лимитирует диффузионное сопротивление входа в них и изотерма сорбции паров жидкости в микропорах является линейной: $a = f(c) = kc$, $a_0 = kc_s$. б) При проникновении паров жидкости в микропоры имеет место обратимая реакция первого порядка, которая (а не транспорт паров жидкости в микропорах) и лимитирует процесс в микропорах. Этот второй механизм в феноменологическом смысле приведет к аналогичному результату.

Очевидно, что уравнение движения жидкости в транспортных порах-капиллярах под действием

капиллярных сил внешне не изменится и будет по-прежнему, как и в [1], иметь следующий вид:

$$\frac{dl}{dt} + \eta_0 \frac{d}{dt} \int_0^{l(t)} \frac{a(x, t)}{a_0} dx = \frac{\delta_0}{2l}, \quad l(0) = 0. \quad (1)$$

Здесь $x = l(t)$ – координата фронта пропитки в момент времени t , $\eta_0 = 2b\epsilon_* a_0 / R\gamma$, $\delta_0 = R^2 |p_k| / 4\mu$, $a(x, t)$ – средняя концентрация сорбтива в микропорах, $a_0 = kc_s$, γ – плотность жидкости, μ – ее вязкость, $p_k = -2\sigma \cos \theta / R$ – капиллярное давление (σ – коэффициент поверхностного натяжения, θ – краевой угол смачивания), ϵ_* – вторичная пористость (микропористость) бидисперсного (бипористого) образца [1]. Необходимо ввести также и первичную пористость (макропористость) $\epsilon = \pi R^2 N$, где N – среднее число транспортных пор-капилляров в единице площади торцевой поверхности гранулы.

В то же время, используя результаты работ [3, 4], а также [5], в рассматриваемом случае, в отличие от [1, 2], будем иметь

$$\partial a / \partial t = \beta(c_s - a/k). \quad (2)$$

Здесь $1/\beta$ – осредненное барьерное сопротивление входа в микропоры [3, 4], если считать, что в микропорах имеет место механизм переноса а), и β/k – скорость прямой и обратной реакций, если в микропорах имеет место механизм превращения б).

Интегрирование уравнения (2) по t с учетом условий $a|_{t=0} = 0$, $a = kc_s = a_0$ дает для кинетической функции микропор в этом случае простое выражение

$$a(x, t)/a_0 = \Phi_1(t/\tau_e) = 1 - \exp(-t/\tau_e), \quad \tau_e = k/\beta. \quad (3)$$

Очевидно, что при $t \ll \tau_e$ вместо (3) имеем еще более простое выражение

$$\Phi_1 \approx t/\tau_e, \quad t/\tau_e \ll 1. \quad (3')$$

Поэтому в рассматриваемом случае, по аналогии с [1, 2], процесс пропитки будет описываться системой уравнений (1) и

$$a(x, t) = a_0 \Phi_1[t - t_*(x)], \quad (4)$$

где Φ_1 , однако, уже дается выражением (3), а $t = t_*(x)$ – функция, обратная $x = l(t)$ и характеризую-

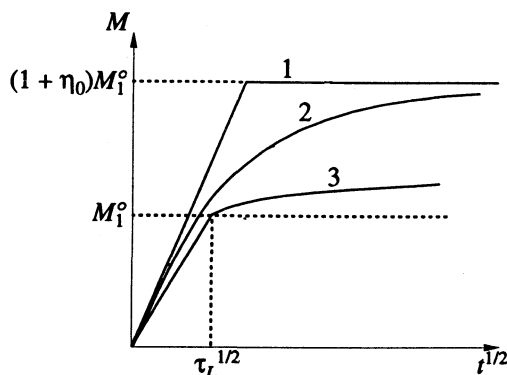


Рис. 1. Зависимости $M(t^{1/2})$ при $\eta_0 = 1$ для различных соотношений характерных времен τ_L и τ_e : 1 – $\tau_L \gg \tau_e$, 2 – сравнимые величины характерных времен τ_L и τ_e , 3 – $\tau_L \ll \tau_e$.

ет момент времени, когда фронт жидкости в транспортных порах придет в точку x .

Если найдены величины $l(t)$ и $a(x, t)$, то, как и в случае, рассмотренном в [1, 2], кинетическая кривая пропитки $M(t)$ будет задаваться выражением

$$M(t) = \varepsilon\gamma \left[l(t) + \eta_0 \int_0^{l(t)} \frac{a(x, t)}{a_0} dx \right]. \quad (5)$$

В рассматриваемом случае, однако, процесс уже определяется характерными временами заполнения транспортных пор $\tau_L = L^2/\delta_0$ и $\tau_e = k/\beta$.

Обсудим теперь предельные случаи. Если $\tau_L \gg \tau_e$, то можно полагать $a(x, t) \approx a_0$. Тогда в полном соответствии с [1, 2] имеем

$$l(t) = [\delta_0 / (1 + \eta_0)]^{1/2} t^{1/2}, \quad (6)$$

$$M(t) = M_1^0 (1 + \eta_0) (t/\tau_k)^{1/2}, \quad (7)$$

где $M_1^0 = \varepsilon\gamma L$, $\tau_k = \tau_L(1 + \eta_0)$ – полное время процесса заполнения бидисперсного образца в рассматриваемом случае.

Величину $M(\tau_k) = M_1^0 (1 + \eta_0)$ можно трактовать как предельную массу жидкости (на единицу площади проницаемой поверхности), поглощаемую сорбентом в данных условиях. (При промежуточных временах τ_L и τ_e время полного заполнения образца $t_k \rightarrow \infty$ и $M_1^0 (1 + \eta_0) = M(\infty)$.)

Как и в [1, 2], в рассматриваемом случае кинетическая кривая $M(t)$ в координатах $t^{1/2}$, M представляет собой (при $t \leq \tau_k$) прямую линию, проходящую через точки $(0, 0)$, $(\tau_L^{1/2}, M_1^0 (1 + \eta_0)^{1/2})$, $(\tau_k^{1/2}, M_1^0 (1 + \eta_0))$. При $t > \tau_k$ эта кривая переходит в прямую $M = M_1^0 (1 + \eta_0)$, параллельную оси абсцисс (см. рис. 1, кривая 1).

Если $\tau_e \gg \tau_L$, то лимитирующей является стадия преодоления диффузионного сопротивления входа в микропоры. При малых временах $0 \leq t \leq \tau_L$,

однако будет идти практически только заполнение (пропитка) транспортных пор и кинетическая кривая пропитки на этой стадии

$$M_1(t) = \varepsilon\gamma\delta_0^{1/2} t^{1/2} = M_1^0 (t/\tau_L)^{1/2}. \quad (8)$$

Эта стадия заканчивается при $t = \tau_L$ и $M(\tau_L) = M_1^0$.

При $t > \tau_L$ начнется значительно более медленная стадия “пропитки” микропор. На этой стадии получаем

$$M_2(t) = M_1^0 [1 + \eta_0 \Phi_1(t)], \quad t > \tau_L. \quad (9)$$

При $\tau_L < t \ll \tau_e$, используя вместо (3) более простое выражение (3'), приближенно имеем

$$M_2(t) \approx M_1^0 [1 + \eta_0 (t/\tau_e)]. \quad (10)$$

Отметим, что в случае внутридиффузионной кинетики заполнения микропор, рассмотренной в [1, 2], при $\tau_L < t \ll \tau_a$ (где τ_a – характерное время диффузионного заполнения микропор) будем иметь иное выражение:

$$M_2^D(t) \approx M_1^0 [1 + \alpha \eta_0 (t/\tau_a)^{1/2}], \quad (11)$$

где $\alpha = 2/\pi^{1/2}$ – числовой коэффициент, близкий к единице.

На рис. 1 в качестве примера изображены кинетические кривые $M = f(t^{1/2})$ при $\eta_0 = 1$ и различных соотношениях характерных времен τ_L и τ_e (при фиксированном значении τ_L).

Ломаная кривая 1 (состоящая из двух прямых, указанных выше) соответствует предельному случаю $\tau_L \gg \tau_e$ ($\tau_e \rightarrow 0$) (формулы (7)). Ломаная кривая 3 (также из двух участков) соответствует другому предельному случаю $\tau_L \ll \tau_e$ (формулы (8) – (10)). Плавная кривая 2 отражает промежуточный случай сравнимых характерных времен. При $t \rightarrow \infty$ асимптотически приближается к прямой $M = M_1^0 (1 + \eta_0)$.

Отметим, что первый участок кривой 3 ($0 \leq t \leq \tau_L$) в рассматриваемых координатах ($t^{1/2}$, M) прямолинеен, а второй (формулы (9), (10)) криволинеен. В то же время второй участок аналогичной кривой в случае внутридиффузионной кинетики заполнения микропор, как следует из [1] и формулы (11), на достаточно большом участке аппроксимируется прямой линией.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Золотарев П.П. // Химия и технология воды. 1992. Т. 14. № 9. С. 643.
2. Золотарев П.П. // Коллоид. журн. 1993. Т. 55. № 1. С. 64.
3. Золотарев П.П. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1975. № 1. С. 193.
4. Золотарев П.П. // Адсорбция в микропорах. М.: Наука, 1983. С. 124 – 128.
5. Crank J. Mathematics of Diffusion. Oxford: Clarendon Press, 1956. 350 p.

УДК 541.183

АДСОРБЦИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА ИЗ РАЗЛИЧНЫХ
РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ТВЕРДОЙ ПОВЕРХНОСТИ

© 1993 г. И. С. Родзивилова, Г. П. Овчинникова, Н. Н. Бух, М. Н. Рахлевская

Саратовский политехнический институт

Поступила в редакцию 08.06.92 г.

Впервые исследована адсорбция поливинилхлорида (марка С-7059-М) из разбавленных растворов циклогексанола и дихлорэтана на дисперсных продуктах, используемых в качестве наполнителей полимерных композиционных материалах (тальке; сланцевой золе, модифицированной стеариновой кислотой и кристаллогидратом сульфата трехвалентного железа), при различных температурах.

Методом избыточных величин Гиббса рассчитаны изменения химического потенциала сорбента $\Delta\Phi$ системы поливинилхлорид–растворитель–сорбент.

Одной из важных задач при рассмотрении свойств полимерных композиционных материалов является изучение процессов адсорбции полимеров на твердых поверхностях (наполнителях). В работах [1, 2] показано, что особый интерес представляют процессы адсорбции полимеров на твердых поверхностях из разбавленных растворов.

Данная работа посвящена выяснению влияния поверхности адсорбента (обычной сланцевой золе; золе, модифицированной стеариновой кислотой и кристаллогидратом сульфата трехвалентного железа; тальке), природы растворителя и температуры на адсорбционные свойства поливинилхлорида из разбавленных растворов.

На рис. 1 приведены изотермы адсорбции поливинилхлорида из разбавленных растворов циклогексанола и дихлорэтана на обычной золе; золе модифицированной стеариновой кислотой, кристаллогидратом сульфата трехвалентного железа; тальке. Все изотермы адсорбции поливинилхлорида из разбавленных растворов циклогексанола и дихлорэтана на обычной и модифицированной золе имеют аналогичный характер. Полученные данные свидетельствуют о лучшей адсорбции поливинилхлорида на сланцевой золе, где роль модификатора выполнял кристаллогидрат сульфата трехвалентного железа, что согласуется с литературными данными о влиянии химической природы поверхности адсорбента на адсорбцию [1, 2]. Как видно из рис. 1, из разбавленных растворов полимеров в дихлорэтаноле молекулы поливинилхлорида на обычной золе адсорбируются в большей степени, чем из циклогексанола, что не противоречит влиянию природы растворителя на адсорбцию полимера.

На величину и характер изотерм адсорбции полимеров из разбавленных растворов существенное влияние оказывает температура. Как вид-

но из рис. 2 адсорбция поливинилхлорида на поверхности адсорбентов с повышением температуры увеличивается, что, вероятно, связано с изменением термодинамических свойств растворителя.

Для исследования термодинамических свойств адсорбционной системы в целом при адсорбции поливинилхлорида из циклогексанола на золе применяли метод избыточных величин Гиббса [3], позволяющий на основе экспериментально определяемых избыточных величин адсорбции рассчитать основные термодинамические характеристики сорбционных систем.

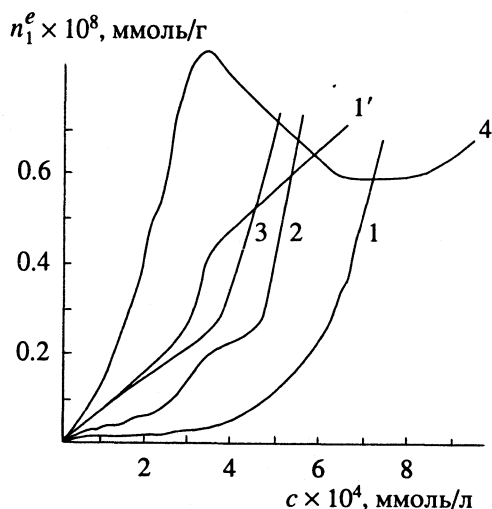


Рис. 1. Изотермы адсорбции поливинилхлорида из разбавленных растворов циклогексанола (1 – 3) и дихлорэтана (1', 4) на обычной золе (1, 1'); золе, модифицированной стеариновой кислотой (2), кристаллогидратом сульфата трехвалентного железа (3), тальке (4).

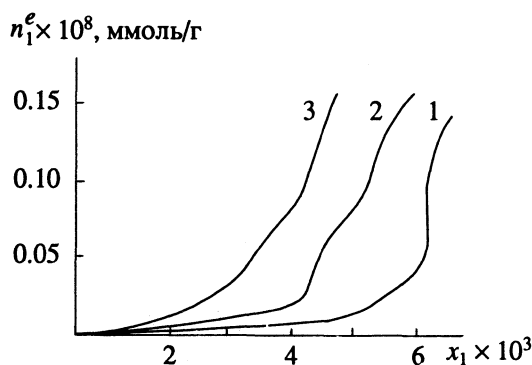


Рис. 2. Изотермы адсорбции поливинилхлорида из циклогексана на золе, модифицированной кристаллогидратом сульфата трехвалентного железа при 293 (1), 323 (2) и 343 К (3).

Вычисление изменения химического потенциала сорбента $\Delta\Phi$ проводили методом графического интегрирования выражения

$$\Delta\Phi = \int_0^{x_1} \frac{n_1^e}{x_1 x_2} dx_2,$$

где n_1^e — избыточная величина адсорбции, ммоль/г; x_1 — равновесная концентрация поливинилхлорида, мол. доли; $\Delta\Phi$ — изменение химического потенциала сорбента, Дж/г.

На рис. 3 приведены концентрационные зависимости изменения химического потенциала $\Delta\Phi$ сорбента в системе поливинилхлорид–циклогексанон на обычной и модифицированной сланцевой золе. Анализ концентрационных зависимостей свидетельствует о том, что наиболее сильные изменения химического потенциала сорбента происходят в начальной области изменения концентраций. На сланцевой золе, модифицированной кристаллогидратом сульфата трехвалентного железа, наблюдаются наиболее сильные изменения химического потенциала сорбента, вероятно, связанные с тем, что на золе, модифицированной кристаллогидратом сульфата железа, увели-

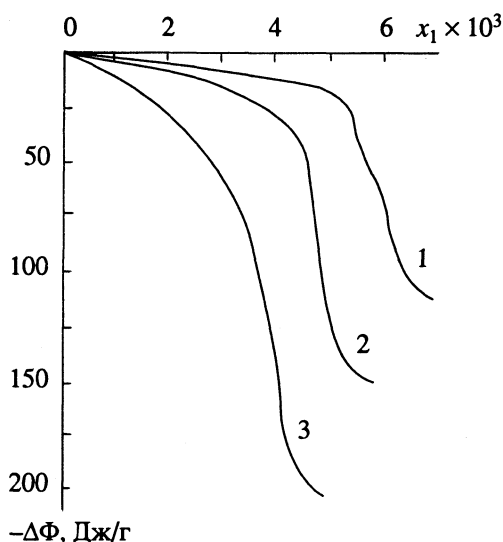


Рис. 3. Концентрационные зависимости изменения химического потенциала сорбента $\Delta\Phi$ на обычной сланцевой золе (1); золе, модифицированной стеариновой кислотой (2) и кристаллогидратом сульфата трехвалентного железа (3).

чиваются число активных центров и специфическая адсорбция.

Как следует из полученных данных, изученные системы обладают хорошими адсорбционными свойствами, что позволяет использовать предложенные наполнители и модификаторы для них при создании новых композиционных полимерных материалов, прогнозируя характер взаимодействия между компонентами и соответственно комплекс новых или заранее заданных свойств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Липатов Ю.С., Сергеева Л.М. Адсорбция полимеров. Киев: Наук. думка, 1972. 195 с.
2. Липатов Ю.С. Физико-химические основы наполненных полимеров. М.: Химия, 1991. 264 с.
3. Ларионов О.Г., Чмутов К.В., Шаюсупова М.Ш. // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. С. 771.

УДК 543.544

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХРОМАТОГРАФИИ В РАБОТАХ М.С. ЦВЕТА (К 90-ЛЕТИЮ ОТКРЫТИЯ ХРОМАТОГРАФИИ)

© 1993 г. К. И. Сакодынский

Ассоциация хроматографистов им. М.С. Цвета, Москва

Поступила в редакцию 19.11.92 г.

Довольно распространено изложение открытия хроматографии М.С. Цветом как чисто эмпирического процесса. Однако лишь в первых четырех работах М.С. Цвета [1 - 4] несомненно преобладает описание метода и техники эксперимента. Но уже в этих работах установлен физический характер адсорбции на большинстве исследованных (более 100) адсорбентов, показано наличие закономерности расположения веществ в адсорбционные ряды, последовательность в которых зависит от природы растворителя. В работе [3] М.С. Цвет отмечает, что "физическое объяснение описанных адсорбционных явлений будет дано в другом месте". В [4] он отмечает, что "распределение вещества между растворителем и адсорбентом не следует закону Генри и коэффициент распределения зависит от концентрации".

В главной работе М.С. Цвета [5], завершенной в 1908 г., анализу адсорбционных явлений уделено внимание в трех разных разделах. Прежде всего отмечается роль Ловица в изучении адсорбции, затем подробно изложены результаты работ Оствальда, Лагергрена, Фрейдлиха и Лосева по изучению адсорбционных равновесий, включая такие параметры, как скорость установления равновесия, формулы, описывающие равновесные соотношения, зависимость величины адсорбции от природы адсорбента, от природы растворенного вещества и растворителя, тепловые эффекты адсорбции. М.С. Цвет проанализировал существовавшие химическую, физическую и термодинамическую теории адсорбции, показав себя глубоким знатоком всех опубликованных по этим вопросам данных, отметив в частности расхождения между получаемым по уравнению Гиббса и наблюдаемым экспериментально количеством адсорбированного вещества.

М.С. Цвет показал, что "вещества, растворенные в определенной жидкости, образуют определенный адсорбционный ряд $A, B, C, \dots$, выражающий относительное адсорбционное сродство его членов к адсорбенту. Каждый из членов адсорбционного ряда, обладая большим адсорбционным сродством, чем последующий, вытесняет его из соединения и в свою очередь вытесняется пре-

дыдущим". Далее отмечается, что "пропускание раствора $A + B + C \dots$ через столб адсорбента равноценно фракционированной адсорбции с той особенностью, что адсорбционное равновесие устанавливается быстро". Разделение веществ этой смеси начинается при прохождении следующего "элементарного" объема раствора. После пропускания следующего элементарного объема вводимое вещество A вытесняет вещество B , увеличивая высоту слоя, занятого веществом A . В свою очередь вещество B вытесняет вещество C из слоя, насыщенного веществом B . Благодаря последовательно проводимым операциям ввода зоны веществ растут, увеличиваясь по высоте и перемещаясь по высоте слоя адсорбента.

Свои заключения М.С. Цвет проверил и подтвердил опытами, проведенными ступенчатым методом. Эти эксперименты, кроме того, показали, что адсорбент, насыщенный одним веществом, может поглотить еще некоторое количество вещества с меньшим адсорбционным сродством. Именно поэтому и происходит образование промежуточных зон.

Столь детальное описание метода вытеснительной адсорбции многокомпонентных смесей было сделано М.С. Цветом, по-видимому, первым из исследователей, занимающихся адсорбционными явлениями и процессами.

Еще более детально М.С. Цвет рассмотрел процесс миграции вещества в слое сорбента под влиянием потока растворителя. Первая порция раствора, фильтруясь через тонкий слой адсорбента, оставляет в нем часть растворенного вещества. При этом его первоначальная концентрация a_0/V уменьшается до a/V (V – объем раствора). Адсорбированным остается количество вещества x , определяемое формулой $x/m = \beta(a/V)^{1/p}$, где m – масса адсорбента, β и p – константы. Поступающая на второй слой адсорбента первая порция раствора вновь отдает часть растворенного в нем вещества, а именно $x_1 < x$, причем соотношение равновесных концентраций $\frac{x_1/m}{a_1/V} > \frac{x/m}{a/V}$. Если принять, что $x/V = 10$, то очевидно, что погло-

щение вещества станет практически полным после прохождения нескольких слоев сорбента.

Вторая порция раствора, проходя через первый слой адсорбента, извлекает из него часть содержащегося в нем вещества, но в пропорции меньшей, чем первая порция раствора. Каждая новая порция раствора, проходящая через первый слой адсорбента, будет отдавать ему часть растворенного вещества до тех пор, пока общее количество адсорбированного вещества не достигнет величины, равновесной с концентрацией исследуемого раствора (a_0/V).

Следовательно, при фильтрации раствора через слой адсорбента последний будет постепенно и равномерно насыщаться по высоте. Если далее через насыщенный слой адсорбента пропускать поток чистого растворителя, то порция растворителя, проходя последовательно через слои адсорбента, будет извлекать часть содержащегося в них вещества в соответствии с изотермой адсорбционного равновесия, причем концентрация раствора будет постепенно увеличиваться до a_0/V , равновесной с концентрацией x/m . С этой максимальной концентрацией раствор будет фильтроваться дальше до нижней границы адсорбента, в которой растворенное вещество поглощается. Такова же будет судьба второй и последующих порций проходящего через слой адсорбента растворителя, а растворенное вещество будет передвигаться по направлению потока чистого растворителя, причем ширина слоя будет постепенно увеличиваться. Скорость, с которой будет перемещаться каждый адсорбат, зависит от величин адсорбционных постоянных β и $1/p$, уменьшаясь с ростом первой и увеличиваясь со второй. Поскольку различные адсорбаты обладают различными адсорбционными константами, то при пропускании различных растворителей через слой адсорбента, насыщенного в верхней части несколькими веществами, последние будут, помимо явлений вытеснения, передвигаться с различными скоростями и потому постепенно отделяться в виде самостоятельных адсорбционных зон. Расположение веществ по скорости адсорбционной миграции совпадает с рядом адсорбционного замещения.

Приведенное выше описание процесса в слое сорбента, сочетающего вытеснительную и проявительную хроматографию, очень близко к описанию процесса в соответствии с теорией теоретических тарелок, поскольку принимается, что на каждом слое (тарелке) достигается соответствующее состояние равновесия.

В своих работах М.С. Цвет уделяет много внимания изучению адсорбентов. Следует отметить, что число исследованных им адсорбентов достигает 129. Им рассмотрены влияние природы адсорбента (включая механическое его состояние, размер частиц и их геометрическая форма), содержания влаги, возможность химических взаимодействий и модификации адсорбентов нагреванием.

Кроме того, М.С. Цвет отметил, что расположение веществ в адсорбционном ряду зависит от природы используемого растворителя и ввел в практику изменение в ходе эксперимента свойств вводимого растворителя, осуществив ступенчатое градиентное элюирование.

“Поскольку расположение веществ в адсорбционном ряду зависит от природы растворителя, то крайне ничтожной является вероятность, чтобы два вещества были в нескольких растворителях равноценными по адсорбционному средству”. Отсюда следовал вывод об универсальности хроматографического метода разделения.

Было отмечено, что описанные выше явления относятся к истинно физической адсорбции в соответствии с термодинамической теорией Гиббса. Вместе с тем М.С. Цвет считал, что термодинамическая теория адсорбции, оставляя в стороне учет изменений поверхностной энергии, не дает полного объяснения адсорбционных явлений, которое может дать лишь молекулярно-кинетическая теория.

М.С. Цветом был дан целый ряд рекомендаций по оптимизации режима работы хроматографических установок (удлинение колонки при создании давления вакуумным насосом приводит к замедлению процесса; заполнение колонок следует производить небольшими порциями сорбента с уплотнением каждой вводимой порции; необходимо предварительное смачивание слоя адсорбента растворителем). Созданные им колонки имели эффективность при длине слоя 30 мм до 2000 эффективных теоретических тарелок, а время разделения смеси хлорофиллов составляло, по его утверждению, несколько минут, так что это была высокоэффективная и высокоскоростная хроматография.

М.С. Цвет впервые реализовал препаративный вариант хроматографии на колонках диаметром до 30 - 50 мм.

Таким образом, М.С. Цвет не только экспериментально осуществил новый метод многоступенчатого непрерывного сорбционного разделения, что само по себе является выдающимся достижением, но и внес существенный вклад в теоретическое объяснение происходящих при этом процессов, а также в изучение адсорбционных явлений и свойств самих адсорбентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Цвет М.С.* Физико-химическое исследование хлорофильного зерна / Тр. Общества естествоиспытателей Казанского университета. 1901. Т. 35. В. 5.
2. *Цвет М.С.* Труды Варшавского общества естествоиспытателей. 1903. Т. 14. В. 6. С. 14 - 17.
3. *Tswett M.S.* // Ber. deutschen botan. Ges. 1906. В. 24. S. 316.
4. *Tswett M.S.* // Ibid. 1906. В. 24. S. 384.
5. *Цвет М.С.* Хлорофиллы в растительном и животном мире. Варшава: Изд-во Карбасникова, 1910.